

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Verres et vitrocéramiques à base de chalco – halogénures dopés
par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible.**

YANNICK ANDRÉ GEORGES LEDEMI

Tese de Doutorado

2008

YANNICK ANDRÉ GEORGES LEDEMI

**Verres et vitrocéramiques à base de chalco – halogénures dopés
par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible.**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Bureau

Co-orientador: Prof. Dr. Younes Messaddeq

Co-orientador: Prof. Dr. Marcel Poulain

Araraquara

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

L473v Ledemi, Yannick André Georges
Verres et vitrocéramiques à base de chalcó-halogénures dopés par des ions
de terres rares pour la luminescence dans le visible / Yannick André Georges
Ledemi. – Araraquara (Brasil) ; Rennes (França) : [s.n], 2008
186 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química ;
Université de Rennes
Orientador: Bruno Bureau
Co-orientador: Younés Messaddeq
Co-orientador: Marcel Poulain

1. Luminescência. 2. Vidros calcogenetos. 3. Vitrocerâmicas.
4. Terras raras. 5. Plasmons. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

N° ORDRE : 3792
de la thèse

THÈSE

présentée

Devant l'Université de Rennes 1

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR DE L' UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

Mention CHIMIE

PAR

Yannick LEDEMI

Equipe Verres et Céramiques, UMR CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes

École doctorale Sciences de la Matière

UFR Structures et Propriétés de la Matière

**Verres et vitrocéramiques à base de chalc-halogénures dopés
par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible.**

Soutenue le 24 octobre 2008 devant la commission d'examen

COMPOSITION DU JURY :

| | | |
|-----------------|--|------------------------|
| G. Matzen | Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI - Orléans | Président / Rapporteur |
| B. Bureau | Professeur, Université de Rennes 1 | Directeur de thèse |
| Y. Messaddeq | Professeur, Universidade Estadual Paulista, Brésil | Co-directeur de thèse |
| M. Poulain | Professeur, Université de Rennes 1 | Co-directeur de thèse |
| C. B. de Araújo | Professeur, Universidade Federal de Pernambuco, Brésil | Rapporteur |
| B. Boulard | Maître de Conférences, Université du Maine | Examinatrice |
| X.H. Zhang | Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 | Membre invité |

A mes parents,

A mes petits frères Florian et Johan,

A mes amis...

Remerciements... Agradecimentos...

Ces travaux de recherche ont été réalisés dans le cadre d'une co-tutelle entre le laboratoire Verres & Céramiques de l'Université de Rennes 1 dirigé par Jean-Luc Adam et le Laboratório dos Materiais Fotônicos de l'Instituto de Química à Araraquara-SP (Brésil) dirigé par les Professeurs Younes Messaddeq et Sidney J.L. Ribeiro. Mes premiers remerciements leurs sont adressés pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et rendu possible cette thèse en co-tutelle.

J'adresserai ensuite mes plus sincères remerciements aux Professeurs Bruno Bureau, Marcel Poulain et Younés Messaddeq pour m'avoir encadré et permis de mener à bien ces 3 années de recherche.

Eu gostaria de agradecer os Professores Younes Messaddeq e Sidney J.L. Ribeiro por ter me recebido muito bem desde o primeiro dia que cheguei no Instituto de Química, durante meu mestrado e durante o meu estágio de doutorado. Também gostaria de agradecer o Professor Cid B. de Araújo da Universidade Federal de Pernambuco por ter me recebido no seu laboratório em Recife e ter me ajudado no meu trabalho.

Je remercie également monsieur Guy Matzen du CEMHTI d'Orléans et le Professeur Cid B. de Araújo de l'UFPE d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie aussi madame Brigitte Boulard du laboratoire des Oxydes et Fluorures de l'Université du Maine et X.H. Zhang d'avoir participé à ce jury.

Ces travaux n'auraient pas été les mêmes sans la participation de messieurs X.H. Zhang et Laurent Calvez, je tiens ici à leur exprimer ma profonde gratitude pour leur disponibilité et leurs conseils avisés. Je tiens également à remercier Marie Le Floch et Bruno Bureau pour les manip RMN et plus particulièrement Bruno pour la patience dont il a su faire preuve pour m'éclaircir les idées ainsi que l'aide apportée pour la rédaction de ce manuscrit...

Je tiens aussi à remercier tous les collègues Rennais qui ont partagé et contribué d'une manière ou d'une autre à ce travail... une mention spéciale à mon coloc' de bureau Fredd... à Pat' le crevos (du 44)... Laurent du 29, aux partenaires de clop' Muuuut's, Xavi, Séb'... à Nine, Catherine, Corinne, Aline... Thierry J. et Didier... Thierry P. pour les montages... sans oublier Johann, Quentin, Ronan du 53, Jean R., Laurent B., FredC, Marie-Laure et Gaëlle...et tous ceux que j'oublie !!!!

Eu queria agradecer também a galera dos “Fotônicos”: Sandra, Neto, César, por ter me acolhido super bem e ajudado no meu trabalho em Araraquara... Lucas e Janaina por ter me recebido em Toulouse... sem esquecer o resto do grupo, nem os ex-Fotônicos Pre, Gaël e Fabia... e a todos que me deixaram com vontade de voltar ao Brasil...

Não posso esquecer de agradecer os amigos que deixei em Araraquara, Matão e Recife... Otavio por ter me recebido na casa dele, Cris com quem compartilhei um pedaço de vida, Caio pela amizade e ajuda quando precisei, e toda a turma dos Matonenses... os caras da republica Happy Family em Recife, por ter me recebido na casa deles... todos colaboraram duma certa forma ao bom andamento deste doutorado... me deixando com a vontade de “Voltar Sempre”...

Je remercie tous ceux qui, par leur présence et leur amitié, ont indirectement contribué à la réalisation de ce travail... et plus particulièrement mes colocos Sylvain et Florian... le Max pour toutes les ballades faites durant ces 3 années... mes coéquipiers pongistes Matt’, Brice, Kev’, Patrice et Maroll’... Kepou, JayJay, Roch’, Tony... mes ptites Mimy et Liliz...et toutes celles et ceux que j’oublie... à tous mes fidèles amis et amies ernéens du 53...

Une mention spéciale également pour mes 2 frengins Flo et Jo, le Marseillais et le Parisien...

Enfin je dédie ce mémoire à mes parents pour leur soutien et plus particulièrement à ma maman pour les nombreux services qu’elle m’a rendu tout au long de ces années... Qu’ils trouvent ici l’expression de ma plus profonde affection...

Résumé

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'étude de nouvelles vitrocéramiques transparentes à base de chalcogénures dopées par des ions de terres pour la luminescence dans le visible.

L'addition de différents halogénures d'alcalins à des verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ a été étudiée avec l'objectif d'étendre leur transparence vers l'ultraviolet. Des verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ complètement transparents dans le visible (400-750 nm) jusqu'au moyen infrarouge (11,5 μm) ont été obtenus.

Des vitrocéramiques transparentes et homogènes ont ensuite été préparées de manière contrôlée à partir de plusieurs verres à différentes teneurs en CsCl dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Des nanocristallites de taille homogène et uniformément dispersées dans la matrice amorphe sont formées de manière reproductible par des traitements thermiques appropriés. Une étude d'un point de vue structural de la cristallisation a été réalisée par diffraction de rayons X et résonance magnétique nucléaire à l'état solide sur les noyaux ^{71}Ga et ^{133}Cs . Le rôle d'agent de nucléation du gallium a été mis en évidence dans cette matrice avec la cristallisation d'une phase Ga_2S_3 . Un meilleur comportement mécanique a également été observé pour les matériaux composites préparés.

Des vitrocéramiques dopées par des ions de terres rares (praséodyme Pr^{3+} et néodyme Nd^{3+}) ont été synthétisées dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. L'évolution de la luminescence dans le visible des ions Pr^{3+} et Nd^{3+} a été étudiée en fonction des conditions de traitement thermique. Au vu des résultats obtenus, il semble que l'ion Pr^{3+} ne soit pas incorporé dans les cristallites. Une augmentation de la luminescence de l'ion Nd^{3+} a en revanche été constatée, suggérant une incorporation partielle de ces ions dans une phase cristalline.

Enfin, des verres dopés par du praséodyme et de l'argent ont été préparés dans le système binaire $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$. Des nanoparticules d'argent métallique, formées par traitement thermique à 370°C, ont été observées par microscopie électronique en transmission. Une intensité exacerbée de l'émission à 490 nm par up-conversion de fréquence de l'ion Pr^{3+} a été observée en présence des nanoparticules d'argent et attribuée au phénomène de résonance plasmonique de surface (SPR).

MOTS-CLEFS : chalcogénures, vitrocéramiques, terres rares, luminescence, plasmons.

Abstract

The present work deals with the study of new chalcogenide glass-ceramics doped with rare earth ions for visible luminescence.

The effect of the addition of different alkali-halide into glasses belonging to the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ system has been studied with the aim to extend their transparency into the ultraviolet region. Glasses transparent over the visible range (400-750 nm) up to the mid infrared (11,5 μm) have been obtained in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ system.

Transparent and homogeneous glass-ceramics have been prepared from several base glasses varying the CsCl content in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ system. Nanocrystals with homogeneous size and uniformly distributed in the amorphous matrix have been generated with reproducibility by appropriate heat-treatment. A structural study of the crystallization has been realized using X-ray diffraction and solid state nuclear magnetic resonance performed on the ^{71}Ga and ^{133}Cs nuclei. The nucleating agent character of gallium has been shown in the glassy matrix with the crystallization of the Ga_2S_3 phase. An improved mechanical behaviour has also been observed in the prepared composite materials.

Rare-earth ion (praseodymium Pr^{3+} and neodymium Nd^{3+}) doped glass-ceramics have been synthesized in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ system. The visible luminescence from Pr^{3+} and Nd^{3+} ions has been studied as a function of heat-treatment conditions. It appeared from experiments that Pr^{3+} ions are not incorporated into the crystals contrary to the Nd^{3+} ions from which an enhanced luminescence was observed, suggesting their partial integration into the crystalline phase.

Finally, silver and Pr^{3+} doped glasses have been synthesized in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ system. Metallic silver nanoparticles were generated by heat-treatment at 370°C and characterized by transmission electronic microscopy. The influence of the NPs on the Pr^{3+} ions luminescence properties was studied by performing frequency up-conversion experiments. A large enhancement of the up-conversion signal was observed in the presence of silver nanoparticles and attributed to the surface plasmonic resonance effect.

KEYWORDS: chalcogenide, glass-ceramics, rare earth, luminescence, plasmons.

Resumo

Vitrocerâmicas transparentes baseadas em novas composições de calco-halogenetos dopadas com íons de terras raras foram produzidas com o objetivo de gerar luz no visível.

A adição de diferentes halogenetos alcalinos em vidros do sistema $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ foi estudada com a finalidade de aumentar a sua janela de transparência no ultravioleta. Vidros no sistema $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ totalmente transparentes no visível (400-750 nm) até a região do infravermelho médio (11,5 μm) foram obtidos.

Vitrocerâmicas transparentes e homogêneas foram em seguida preparadas a partir de vidros variando a concentração de CsCl no sistema $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. As condições dos tratamentos térmicos (temperaturas e tempos) foram estabelecidas permitindo o controle dos processos de nucleação e crescimento dos cristalitos dentro da matriz vítrea. Nanocristalitos uniformemente distribuídos e com tamanho homogêneo foram obtidos e confirmados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estudos estruturais foram realizadas nas vitrocerâmicas utilizando-se as técnicas de difração de raios X e ressonância magnética nuclear do sólido do ^{133}Cs e ^{71}Ga . Foi evidenciado o papel do agente de nucleação do gálio neste material, com a cristalização da fase Ga_2S_3 . Um aumento da resistência mecânica foi também observado nestes materiais em comparação aos vidros de base.

Em seguida, vitrocerâmicas dopadas com íons de terras raras (praseodímio Pr^{3+} e neodímio Nd^{3+}) foram sintetizadas no sistema $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. A luminescência dos íons Pr^{3+} e Nd^{3+} no visível foi estudada em função dos tratamentos térmicos aplicados aos materiais. Foi observado que não houve a incorporação dos íons Pr^{3+} na matriz. Por outro lado, um aumento da fluorescência do íon Nd^{3+} foi observado, sugerindo uma incorporação parcial destes íons dentro da fase cristalina.

Com o objetivo de aumentar a luminescência dos íons Pr^{3+} no sistema $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, íons prata foram adicionados a matriz. Nanopartículas de prata foram em seguida geradas por tratamento térmico e confirmada através de microscopia eletrônica de transmissão. Um aumento superior a 100% do sinal de conversão ascendente emitido pelo íon Pr^{3+} foi observado em presença das nanopartículas de prata e atribuído ao efeito da ressonância de plasmon de superfície da prata.

PALAVRAS-CHAVES: calcogenetos, vitrocerâmicas, terras raras, luminescência, plasmons.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| | |
| Chapitre 1 : Les Vitrocéramiques..... | 6 |
| | |
| 1. Introduction | 6 |
| 2. Historique..... | 6 |
| 3. Obtention d'une vitrocéramique | 8 |
| 3.1. La dévitrification..... | 8 |
| 3.1.1 Nucléation et croissance cristalline | 8 |
| 3.1.2 La dévitrification spinodale..... | 9 |
| 3.2. La synthèse par chimie douce | 10 |
| 4. Propriétés et domaines d'applications | 10 |
| 4.1. Propriétés mécaniques | 11 |
| 4.2. Propriétés thermomécaniques | 11 |
| 4.3. Propriétés optiques..... | 12 |
| 4.3.1 Transparence des vitrocéramiques | 12 |
| 4.3.2 Vitrocéramiques pour l'optique active | 14 |
| 4.3.3 Vitrocéramiques pour l'optique non linéaire..... | 18 |
| 4.3.4 Vitrocéramiques pour l'optique passive..... | 19 |
| 4.4. Autres propriétés et applications..... | 20 |
| 5. Vitrocéramiques à base de chalcogénures | 21 |
| 5.1. Introduction..... | 21 |
| 5.2. Pour l'optique passive..... | 23 |
| 5.3. Pour l'optique active | 24 |
| 5.4. Pour l'optique non linéaire..... | 25 |
| 5.5. Pour d'autres applications..... | 25 |
| 6. Conclusion..... | 25 |
| 7. Références | 26 |

Chapitre 2 : Verres dans les systèmes

| | |
|--|-----------|
| Ga₂S₃-GeS₂-MCl (M : K, Rb et Cs)..... | 34 |
| 1. Introduction | 34 |
| 2. Verres dans les systèmes Ga₂S₃-GeS₂-MCl (M : alcalin) | 34 |
| 2.1. Historique..... | 34 |
| 2.2. Les domaines vitreux | 35 |
| 2.3. Synthèse des verres | 36 |
| 2.4. Propriétés physiques | 38 |
| 2.4.1 En fonction de d'alcalin | 38 |
| 2.4.2 Masse volumique | 40 |
| 2.4.3 Analyse thermique (DSC)..... | 40 |
| 2.4.4 Coefficient de dilatation thermique (TMA) | 41 |
| 2.5. Propriétés optiques..... | 43 |
| 2.5.1 Bandgap optique (λ_0)..... | 43 |
| 2.5.2 Absorption multiphonon | 47 |
| 2.5.3 Absorptions extrinsèques | 49 |
| 2.6. Durabilité chimique | 49 |
| 2.7. Conclusion | 50 |
| 3. Etude des verres dans le système Ga₂S₃-GeS₂-CsCl..... | 51 |
| 3.1. Compositions étudiées | 51 |
| 3.2. Analyse thermique | 52 |
| 3.3. Transmission optique | 54 |
| 3.4. Indice de réfraction linéaire | 55 |
| 3.5. Durabilité chimique | 58 |
| 4. Conclusion..... | 61 |
| 5. Références | 62 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre 3 : Vitrocéramiques | |
| dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$..... | 66 |
| 1. Introduction | 66 |
| 2. Dévitrification par nucléation et croissance cristalline..... | 66 |
| 2.1. Nucléation | 66 |
| 2.2. Croissance cristalline | 69 |
| 2.3. Cinétique | 69 |
| 3. Vitrocéramiques transparentes dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$..... | 70 |
| 3.1. Préparation des vitrocéramiques | 70 |
| 3.1.1 Conditions de céramisation | 70 |
| 3.1.2 Résultats | 72 |
| 3.2. Imagerie par Microscopie Electronique | 74 |
| 3.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... | 74 |
| 3.2.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET) | 76 |
| 3.3. Propriétés optiques..... | 77 |
| 3.4. Propriétés thermiques..... | 78 |
| 4. Suivi structural de la cristallisation..... | 79 |
| 4.1. Diffraction des rayons X..... | 80 |
| 4.2. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide..... | 83 |
| 4.2.1 Introduction | 83 |
| 4.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire du ^{133}Cs | 84 |
| 4.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire du ^{71}Ga | 88 |
| 4.3. Spectroscopie Raman..... | 96 |
| 4.3.1 Cas des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ | 96 |
| 4.3.2 Cas des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ | 98 |
| 4.4. Conclusion | 99 |
| 5. Propriétés mécaniques | 100 |
| 5.1. Dureté Vickers (H_v) | 100 |
| 5.2. Ténacité (K_{Ic}) | 101 |
| 5.3. Résultats et discussion | 102 |
| 6. Conclusion..... | 103 |
| 7. Références | 105 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre 4 : Vitrocéramiques dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées par des ions de terres rares..... | 110 |
| 1. Introduction | 110 |
| 2. Synthèses des verres et vitrocéramiques dopées par des ions de terres rares | 110 |
| 2.1. Les ions de terres rares - Rappels..... | 110 |
| 2.2. Purification des éléments | 113 |
| 2.3. Préparation des verres de base | 115 |
| 2.4. Préparation des vitrocéramiques | 115 |
| 3. Vitrocéramiques $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées Pr^{3+} | 116 |
| 3.1. Caractérisation des verres de bases | 116 |
| 3.1.1 Analyse thermique | 116 |
| 3.1.2 Spectroscopie d'absorption des verres de base..... | 117 |
| 3.2. Spectroscopie d'absorption des vitrocéramiques dopées Pr^{3+} | 117 |
| 3.3. Luminescence des ions Pr^{3+} dans les vitrocéramiques..... | 119 |
| 3.4. Discussion | 122 |
| 4. Vitrocéramiques $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées Nd^{3+} | 123 |
| 4.1. Analyse thermique | 123 |
| 4.2. Spectroscopie d'absorption du verre et des vitrocéramiques dopées Nd^{3+} | 123 |
| 4.3. Luminescence des ions Nd^{3+} dans les vitrocéramiques..... | 124 |
| 4.4. Discussion | 124 |
| 5. Conclusions et perspectives | 125 |
| 6. Références | 126 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre 5 : Verres dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ et Résonance Plasmonique de Surface..... | 128 |
| 1. Introduction | 128 |
| 2. La Plasmonique : historique | 128 |
| 3. Description du phénomène de résonance plasmonique | 130 |
| 3.1. Couches minces métalliques | 131 |
| 3.2. Nanoparticules métalliques sphériques..... | 132 |
| 3.3. Couplage d'un émetteur ponctuel et de plasmons de surface..... | 134 |
| 4. Synthèse de verres contenant des particules d'argent | 135 |
| 4.1. Synthèse et caractérisation des verres | 135 |
| 4.1.1 Système vitreux et synthèse | 135 |
| 4.1.2 Caractérisation physique | 136 |
| 4.2. Génération de particules métalliques d'argent..... | 138 |
| 5. Microscopie Electronique en Transmission (MET) | 140 |
| 5.1. Principe | 140 |
| 5.2. Préparation des échantillons..... | 140 |
| 5.3. Observations | 141 |
| 6. Résonance Plasmonique de surface et Luminescence du Pr^{3+} | 144 |
| 6.1. Préparation et caractérisation des échantillons | 144 |
| 6.1.1 Analyse thermique | 144 |
| 6.1.2 Spectroscopie d'absorption | 145 |
| 6.1.3 Microscopie Electronique en Transmission | 146 |
| 6.2. Luminescence par up-conversion de fréquence..... | 147 |
| 6.2.1 Introduction..... | 147 |
| 6.2.2 Principe | 147 |
| 6.2.3 Mesures et discussion..... | 148 |
| 7. Conclusions et Perspectives..... | 151 |
| 8. Références | 152 |

| | |
|---------------------------------|------------|
| Conclusion générale..... | 157 |
|---------------------------------|------------|

| | |
|---------------------|------------|
| Annexes..... | 159 |
|---------------------|------------|

| | | |
|---|--|-----|
| I | Détermination indice de réfraction linéaire par la technique M-line..... | 159 |
|---|--|-----|

| | | |
|----|---|-----|
| II | La spectroscopie par diffusion Raman..... | 161 |
|----|---|-----|

| | | |
|-----|--|-----|
| III | L'analyse dispersive en énergie (EDS)..... | 162 |
|-----|--|-----|

Introduction générale

Le verre est un solide amorphe caractérisé par une fenêtre de transparence au spectre électromagnétique et une température de transition vitreuse. Sa structure est désordonnée, analogue à celle d'un liquide, ne présentant qu'un ordre à courte distance. C'est un matériau hors équilibre, possédant une énergie interne en excès. Il sera plus ou moins stable face à la dévitrification, processus de retour à l'équilibre au cours duquel ses atomes vont s'ordonner pour cristalliser. Ils ont de plus la particularité, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, de présenter une viscosité suffisante permettant une mise en forme aisée (tirage de fibres, moulage..), propriété que ne présentent pas les solides cristallins. Les trois grandes familles de verres généralement distinguées sont les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures auxquels peuvent être ajoutés les verres métalliques ainsi que les verres organiques. Connus depuis longtemps pour leur utilisation dans le bâtiment, l'emballage, etc... ces matériaux sont devenus au cours de ces dernières décennies l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'optique avec la réalisation de fibres optiques pour les télécommunications, fibres laser, guides d'ondes et autres dispositifs pour l'amplification optique, l'optoélectronique, etc...

Une nouvelle classe de matériau présentant les deux états de la matière condensée, cristallisé et amorphe, suscite un intérêt croissant chez les chercheurs dans le domaine des matériaux pour l'optique : ce sont les vitrocéramiques. De façon générale ces matériaux composites allient les propriétés propres aux verres (facilité de synthèse et de mise en forme) à celles des cristaux (exaltation des propriétés fondamentales, électroniques, optiques). Ils sont aujourd'hui très largement étudiés pour des applications aussi bien en optique active (amplification optique, nouvelles sources laser...) qu'en optique passive (matériaux pour l'imagerie à propriétés mécaniques améliorées par comparaison à celles des verres...).

L'Equipe Verres & Céramiques de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes s'est spécialisée depuis de nombreuses années dans l'étude et le développement des verres de chalcogénures. Ces verres, contenant au moins un des éléments chalcogènes (soufre S, sélénium Se et/ou tellure Te), présentent des caractéristiques tout à fait originales telles que leur fenêtre spectrale étendue dans l'infrarouge (jusqu'à 20-25 μm), leur haut indice de réfraction linéaire ($2 < n < 4$) ou encore leur forte non-linéarité optique. Ces verres, généralement stables face à la cristallisation et à la corrosion, possèdent de basses énergies de phonon par comparaison à celles observées dans les verres d'oxydes ou d'halogénures (fluorures principalement), constituant d'excellentes matrices d'accueil d'ions optiquement actifs tels que les ions de terres rares pour lesquels de hauts rendements quantiques de fluorescence peuvent alors être attendus.

La fabrication et l'étude de vitrocéramiques à base de chalcogénures sont très récentes. En effet, bien que décrites par différents auteurs à la fin du XX^{ème} siècle, ce n'est qu'à partir de 2003 que l'obtention de vitrocéramiques de manière contrôlée et reproductible a été reportée par des chercheurs

de l'Equipe Verres & Céramiques. Depuis, de nombreux matériaux composites à base de systèmes mixtes de chalcogénures et d'halogénures constitués de cristaux (à l'échelle nano ou microscopique) dispersés dans une matrice vitreuse sont étudiés en vue d'applications pour l'optique.

L'idée initiale ayant motivé ces travaux est basée sur l'utilisation de ces matériaux avancés afin de générer autour d'ions de terres rares un environnement cristallin à basse énergie de phonon, propice à de hauts rendements quantique de luminescence et pouvant ainsi constituer une nouvelle source d'éclairage à bas coût. En effet celles actuellement utilisées, à savoir les ampoules à incandescence, ne convertissent en lumière que 7% de l'énergie qu'elles consomment et ont une courte durée de vie (~1000h). Les lampes à fluorescence, quant à elles, consomment cinq fois moins d'énergie et émettent 80% de chaleur en moins pour une durée de vie de 20 000 heures. De nombreuses recherches sont actuellement menées sur les diodes luminescentes, dont l'efficacité peut approcher 100%, sans émission de chaleur, et offrant une durée de vie de l'ordre de 100 000 heures. La difficulté rencontrée pour ces matériaux réside toutefois dans l'obtention efficace d'une lumière blanche.

En fabriquant des vitrocéramiques dopées par des terres rares, on pourra ainsi utiliser une diode laser bleu, largement commercialisée aujourd'hui, comme source excitatrice et alors générer de la lumière jaune-orange. La combinaison de ces deux lumières complémentaires (bleu et jaune-orange) donne de la lumière blanche. De plus, pour bénéficier de la stabilité chimique, thermique et mécanique et du coût de fabrication peu élevé des verres d'oxydes, il est envisageable d'incorporer ces vitrocéramiques dans des verres d'oxydes à bas point de fusion, conduisant à un matériau composite à base d'oxy-chalco-halogénures innovant.

Plusieurs approches scientifiques ont été suivies afin d'évaluer la faisabilité de tels matériaux. Un travail exploratoire a été mené dans un premier temps afin de combiner en une synthèse unique verres d'oxydes à bas point de fusion et verres de chloro-sulfures. De nombreux essais ont été réalisés en s'appuyant sur les études menées sur les verres de scellement (phosphates d'étain entre autres). Il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir un matériau homogène optiquement de manière reproductible. Les principales difficultés rencontrées concernent la conservation de la stoechiométrie lors des portées à fusion du fait des hautes tensions de vapeurs des chlorures et des sulfures. Une seconde voie consistant à presser à chaud et sous-vide les différents composés préalablement broyés et mélangés a alors été expérimentée. Cependant pour des raisons techniques, elle a dû être prématurément abandonnée.

Nous avons alors concentré nos efforts sur l'étude de matériaux strictement à base de soufre. Les verres de sulfures présentent en effet la particularité d'être partiellement transparents dans le

visible, tandis que les verres à base de séléniures ou de tellurures sont « noirs », totalement opaques à l'œil humain. Une part importante des travaux a consisté à chercher un système vitreux dans lequel des verres à base de sulfures possédant une large fenêtre de transmission dans le visible pouvaient être obtenus. L'objectif est ensuite d'y incorporer des ions de terres rares et de générer un environnement cristallin autour de ces derniers. On espère ainsi obtenir un matériau composite de type vitrocéramique offrant une luminescence exacerbée dans le visible. Enfin une autre voie explorée consiste à exploiter le phénomène de résonance plasmonique de surface autour de nanoparticules métalliques d'argent afin d'exalter la luminescence d'ions de terres rares, toujours dans le visible.

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une co-tutelle entre l'Equipe Verres & Céramiques de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de l'Université de Rennes 1 et le laboratoire dos Materiais Fotônicos de l'Universidade Estadual Paulista au campus d'Araraquara, au Brésil. Certaines études et caractérisations ont de plus été réalisées en collaboration avec des laboratoires extérieurs : le laboratoire UPR3079-CNRS CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) de l'Université d'Orléans pour les études de thermodiffractométrie de rayons X, le laboratoire de Óptica Não Linear e Optoeletrônica de l'Universidade Federal de Pernambuco, à Recife au Brésil pour les études d'effet de plasmons et enfin le laboratoire CNRS-CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales) à Toulouse pour les observations par microscopie électronique en transmission.

Le manuscrit s'articule autour de 5 chapitres. Le premier est consacré aux avancées des recherches portant sur les matériaux vitrocéramiques, depuis une quarantaine d'années jusqu'à nos jours. Il a pour but de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux et leurs propriétés ainsi que leurs différents domaines d'applications.

Le second chapitre porte sur les effets de l'addition de différents halogénures d'alcalins à des verres appartenant au système pseudo-binaire $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ dans le but d'obtenir des verres stables à large bandgap optique, autrement dit avec une transparence étendue dans le visible. On y exposera notamment les critères ayant conduit au choix du système vitreux $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ qui constituera la matrice de base des travaux développés dans les deux chapitres suivants.

Le chapitre 3 est consacré à la préparation et à l'étude de vitrocéramiques transparentes obtenues à partir de plusieurs compositions vitreuses du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Une attention particulière a été portée sur l'analyse structurale, notamment par diffractométrie de rayons X et résonance magnétique nucléaire à l'état solide, afin de comprendre le processus de cristallisation observé dans ces matériaux. Une étude complémentaire sur l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux obtenus y est également présentée.

Dans le chapitre 4 sont présentés les travaux réalisés sur les vitrocéramiques dopées par des ions de terres rares. Les ions praséodyme Pr^{3+} et néodyme Nd^{3+} ont été incorporés dans différents

verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. La luminescence dans le visible des vitrocéramiques obtenues y est décrite.

Le chapitre 5 se distingue des précédents puisqu'il porte sur l'étude de verres de sulfures de gallium et de germanium (sans halogénures) contenant des particules métalliques d'argent sur la surface desquelles la formation de plasmons est attendue. Ces verres ont été dopés par des ions praséodyme Pr^{3+} , dont certains niveaux d'énergie sont résonants avec les plasmons d'argent. L'effet de ces plasmons de surface sur la luminescence de l'ion Pr^{3+} y est décrit.

Chapitre 1

Les vitrocéramiques

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 1. Introduction | 6 |
| 2. Historique..... | 6 |
| 3. Obtention d'une vitrocéramique..... | 8 |
| 3.1. La dévitrification..... | 8 |
| 3.1.1 Nucléation et croissance cristalline | 8 |
| 3.1.2 La dévitrification spinodale..... | 9 |
| 3.2. La synthèse par chimie douce | 10 |
| 4. Propriétés et domaines d'applications..... | 10 |
| 4.1. Propriétés mécaniques | 11 |
| 4.2. Propriétés thermomécaniques | 11 |
| 4.3. Propriétés optiques..... | 12 |
| 4.3.1 Transparence des vitrocéramiques | 12 |
| 4.3.2 Vitrocéramiques pour l'optique active | 14 |
| 4.3.3 Vitrocéramiques pour l'optique non linéaire..... | 18 |
| 4.3.4 Vitrocéramiques pour l'optique passive..... | 19 |
| 4.4. Autres propriétés et applications..... | 20 |
| 5. Vitrocéramiques à base de chalcogénures | 21 |
| 5.1. Introduction..... | 21 |
| 5.2. Pour l'optique passive..... | 23 |
| 5.3. Pour l'optique active | 24 |
| 5.4. Pour l'optique non linéaire..... | 25 |
| 5.5. Pour d'autres applications..... | 25 |
| 6. Conclusion..... | 25 |
| 7. Références | 26 |

1. Introduction

Les vitrocéramiques forment aujourd'hui une classe de matériau à part entière dans la famille des matériaux composites. Un matériau composite est, par définition, formé d'au moins deux constituants dont les qualités respectives se complètent pour former un matériau aux performances globales améliorées.

Dans une vitrocéramique, des particules cristallisées, appelées cristallites, sont dispersées dans une phase vitreuse, amorphe. La taille de ces cristallites peut varier de quelques nanomètres à la centaine de microns et la fraction volumique cristallisée, de quelques % à plus de 90% du volume total.

Les propriétés mécaniques (dureté, ténacité,...) mais également les propriétés thermiques, électriques ou encore optiques d'une vitrocéramique pourront être modifiées en fonction des procédés et matériaux utilisés et selon les applications désirées.

La technologie des vitrocéramiques présente plusieurs avantages sur celle des céramiques conventionnelles (préparées à partir de poudres) tels que l'obtention de matériaux à porosité très basse voire quasi-nulle, la formation de façon reproductible de microstructures uniformes ou encore une mise en forme facilitée (sans usinage).

Après un bref historique, nous présenterons les différentes méthodes d'obtention d'une vitrocéramique. Puis nous décrirons les différentes propriétés que peuvent présenter ces matériaux ainsi que leurs domaines d'utilisation. Enfin nous terminerons par un état de l'art des vitrocéramiques à base de chalcogénures.

2. Historique

En 1739, Réaumur, chimiste français, transforma un simple verre à bouteille (verre sodocalcique) en céramique polycristalline grâce à un recuit de plusieurs jours [1] : pour la première fois était obtenue une céramique à partir d'un verre. Cette expérience fut cependant menée sans contrôle du processus de cristallisation, contrôle qui, nous le verrons par la suite, se trouve être un facteur déterminant pour maintenir une reproductibilité dans la préparation de ces composites.

Ce n'est qu'environ 200 ans plus tard, en 1954, que Stanley D. Stookey, chercheur chez Corning Glass, fabriqua un peu par accident la première vitrocéramique. Il travaillait alors sur le Fotoform[®], un verre photosensible usinable à l'acide: un jour, lors d'un traitement thermique d'une plaque de ce verre, le régulateur du four tomba en panne et l'échantillon subit alors une température de 900°C au lieu de 700°C. Stookey observa que non seulement le verre n'avait pas ramolli, mais en plus qu'il était devenu opaque. En le sortant du four, le verre s'échappa des pinces et tomba au sol sans se briser, dans un bruit métallique. Il expliqua alors ce phénomène par la formation de cristaux au coefficient de dilatation quasiment nul au sein de la plaque de verre, améliorant le comportement du

matériau à la chaleur, mais aussi augmentant sa dureté, sa résistance mécanique et sa résistivité électrique. Il a ainsi trouvé, accidentellement, la première vitrocéramique [2, 3]. Les verres photosensibles sur lesquels travaillait Stookey appartiennent au système $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ et contenaient des particules précipitées d'argent, d'or ou de cuivre qui jouèrent alors le rôle de centres de nucléation. Peu après était commercialisée la première vitrocéramique: Fotoceram[®].

Les recherches qui suivirent cette découverte mirent à jour d'autres nucléants plus efficaces que les colloïdes métalliques : l'oxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de zirconium ZrO_2 en particulier.

A la même époque, Corning développa la vitrocéramique Pyroceram[®] pour les militaires. Egalement à base d'alumino silicates de lithium, elle présentait, en plus d'un très faible coefficient de dilatation et d'une forte résistance à la corrosion, une transparence aux ondes radar. Elle était ainsi utilisée pour les radômes des missiles.

Plusieurs vitrocéramiques avec différentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques furent alors développées à partir de la Pyroceram[®]. En 1959, une d'entre elles fut commercialisée sous le nom Corningware[®] : de nouveaux ustensiles de cuisine (plats, casseroles...) pouvant passer du réfrigérateur au four commencèrent à équiper les cuisines des foyers. De plus leur transparence aux micro-ondes (proches des ondes radar dans le spectre électromagnétique) leur conférait une grande versatilité d'utilisation.

Plus tard, le même Stookey observa que la céramisation pouvait se produire sans que le verre ne devienne opaque. Les vitrocéramiques Visionware[®] (transparentes) firent alors leur apparition sur le marché (casseroles, plaques de cuisson...) quelque temps après les Corningware[®] (opaques).

En 1968, Schott commercialisa une vitrocéramique aujourd'hui très répandue : le Zerodur[®]. Avec un coefficient de dilatation thermique proche de zéro entre 0 et 100°C, cette vitrocéramique est notamment utilisée pour les miroirs astronomiques : de grandes pièces peuvent être obtenues (figure 1) et les aberrations optiques dues à la déformation du miroir lors des changements de température sont éliminées. Aujourd'hui elle est également communément utilisée pour les gyroscopes lasers équipant les avions.



Figure 1 : a) Produits Corning, b) Miroir astronomique géant Zérodur[®], c) Produits Zérodur[®].

De nombreux travaux de recherches suivirent ces premières découvertes et on retrouve aujourd'hui les vitrocéramiques dans de nombreuses applications : plaques de cuisson, plats/casseroles pour la cuisine, vitres de cheminées, de fours ou de fours micro-ondes, portes anti-feu, composants pour l'électronique, ou bien encore implants et prothèses en médecine et odontologie, etc... Elles sont également utilisées dans les domaines de l'industrie, de l'aéronautique, de la construction, de la recherche, du stockage de déchets radioactifs ou bien par les militaires...

3. Obtention d'une vitrocéramique

Les vitrocéramiques peuvent être préparées suivant deux méthodes : par dévitrification contrôlée des verres et par chimie douce.

3.1. La dévitrification

La synthèse d'une vitrocéramique par dévitrification d'un verre est la méthode la plus répandue. Toutefois, c'est également cette dévitrification que l'on cherche à éviter lors de la synthèse d'un verre. En effet, celle-ci peut intervenir lors de la trempe ou durant sa mise en forme. Dans ce cas, la cristallisation se produit dans le volume, à l'interface agent nucléant-verre (l'agent nucléant peut être un des éléments de départ ou bien un défaut). Elle est non contrôlée et ne permet pas de maîtriser les propriétés de la vitrocéramique formée. C'est pour cela que l'on cherchera, en général, à partir d'un verre de base stable face à la cristallisation.

Le verre de base est donc préparé dans une première étape. Ensuite, il est partiellement dévitrifié : des cristallites sont formés au sein de la matrice amorphe. On obtient ainsi une vitrocéramique. Il existe trois techniques pour céramiser un verre :

- par traitement thermique, technique la plus courante, celle que nous utiliserons dans nos travaux.
- par irradiation avec un laser (en régime pulsé en général), méthode apparue récemment et de plus en plus étudiée, permettant notamment des dévitrifications localisées dans le verre massif.
- par combinaison des deux citées précédemment, c'est-à-dire irradiation et traitement thermique, simultanément ou successivement.

Deux processus peuvent être à l'origine d'une séparation de phases dans les systèmes vitreux :

- la nucléation et croissance cristalline
- la décomposition spinodale

3.1.1 Nucléation et croissance cristalline

Ce processus est le plus fréquemment rencontré dans les verres, il est constitué de deux étapes :

- *La nucléation* : correspond à la formation de germes, encore appelés nuclei. Leur composition est différente de celle du verre. La nucléation est homogène lorsqu'elle se produit de manière aléatoire dans le matériau. Elle est dite hétérogène lorsqu'elle a lieu à partir de la surface ou

autour de centres nucléants tels que les impuretés. De plus, des études thermodynamiques ont montré que l'énergie minimale à fournir au système pour que la germination ait lieu est plus importante dans le cas d'une nucléation homogène [4].

- *La croissance* : les cristallites vont croître à partir des germes stables présents dans la matrice. Elle va dépendre de la diffusion des atomes dans le verre ainsi que de leur traversée à l'interface verre/cristallite.

Selon le système vitreux étudié, on peut contrôler ces deux phénomènes par un ou plusieurs traitements thermiques appropriés. L'utilisation d'un laser, que ce soit en mode pulsé suivi d'un traitement thermique ou bien en mode continu simultanément à un traitement thermique, peut aussi agir sur l'une et/ou l'autre des deux phases.

Nous discuterons plus en détails de ce processus, notamment d'un point de vue cinétique et thermodynamique, dans le chapitre 2.

3.1.2 La dévitrification spinodale

La dévitrification d'un verre peut également avoir lieu par décomposition spinodale [5, 6]. Cette dévitrification, quoique peu traitée dans la littérature, consiste en une lente modification de la composition du verre jusqu'à obtenir une séparation en deux phases distinctes. La composition du verre est lentement modifiée jusqu'à séparation en deux phases distinctes. Une des deux phases cristallise alors.

La phase cristallisée a une forme généralement dendritique avec des cristallites interconnectées. De plus, sa fraction volumique peut être importante. On obtient un matériau ayant une structure spongieuse, diminuant généralement sa transparence [7].

Le schéma représenté figure 2 représente la morphologie des vitrocéramiques obtenues par nucléation/croissance et décomposition spinodale. Dans le cas du processus par nucléation/croissance, celui généralement souhaité, les cristallites sont le plus souvent sphériques et disséminés dans la matrice vitreuse.

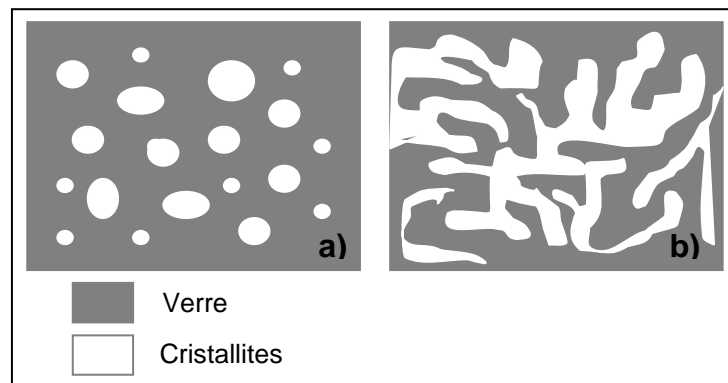


Figure 2 : Morphologie d'une vitrocéramique résultant d'un processus de nucléation/croissance (a) et d'une décomposition spinodale (b).

3.2. La synthèse par chimie douce

La technique sol-gel est un procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Il est principalement utilisé pour des applications telles que l'encapsulation, l'élaboration de matériaux poreux ou encore pour les dépôts de couches minces.

Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution (essentiellement des alcoxydes métalliques). Ces derniers sont polymérisés en deux étapes : une réaction d'hydrolyse dans un premier temps, conduisant à une solution appelée sol, puis une réaction de condensation conduisant à la formation d'un gel. Selon le mode de séchage, la transition sol-gel peut donner des poudres, des matériaux denses, des aérogels, des fibres ou des couches minces.

Dans le cas d'une vitrocéramique, la technique consiste à recuire le gel obtenu pour en céramiser une partie [8-10]. Cette méthode de synthèse présente quelques avantages par rapport à la synthèse et dévitrification d'un verre :

- températures de synthèse plus basses (pas de fusion des éléments)
- mise en forme des vitrocéramiques : réalisation de couches minces pour former des guides d'ondes notamment [11]

Toutefois, cette voie de synthèse n'est pas envisageable pour la famille de verres que nous étudierons dans ces travaux de thèse, en effet il n'existe pas de précurseurs à base de chalcogénures.

4. Propriétés et domaines d'applications

Le bref historique dressé précédemment sur les vitrocéramiques nous a montré les premières utilisations faites de ces matériaux, notamment grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, résistance à la corrosion, aux chocs thermiques, etc... De nombreuses recherches, aussi bien fondamentales qu'appliquées, ont été menées depuis ces premières découvertes. On observe notamment depuis une dizaine d'années un intérêt croissant des recherches sur ces matériaux, comme en témoigne le nombre de publications scientifiques sur ce sujet, qui a plus que triplé depuis 1995 [12]. Nous allons présenter ici les principales propriétés et les applications liées que peuvent offrir les vitrocéramiques.

Rappelons tout d'abord les paramètres importants dont dépendra le comportement final d'une vitrocéramique :

- *La nature des phases cristallisées et leurs propriétés* : les propriétés finales de la vitrocéramique seront une combinaison des propriétés des cristallites et de celles de la matrice vitreuse. Selon les applications, une ou plusieurs phases cristallines peuvent être formées au sein d'une même matrice vitreuse.

- *La distribution de taille et la dispersion des cristaux* : on les désire le plus souvent homogènes mais certaines applications peuvent nécessiter des tailles de cristaux hétérogènes et/ou des cristaux localisés ou encore orientés dans le matériau.
- *Le rapport phase cristallisée/phase vitreuse* : il peut être très variable selon les éléments chimiques utilisés ainsi que les traitements réalisés durant les étapes de nucléation et croissance.

4.1. Propriétés mécaniques

La nette amélioration des propriétés mécaniques d'une vitrocéramique par comparaison au verre de départ était à l'origine de ses premières utilisations. Sa ténacité et sa dureté sont supérieures à celles du verre, du fait que la propagation des fissures, très rapide dans un matériau fragile comme le verre, sera stoppée ou déviée par les cristallites.

L'utilisation des vitrocéramiques dans le domaine médical ou encore l'odontologie, notamment en tant que prothèses ou implants, est apparue depuis peu. Par exemple, des matériaux à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$, avec des cristaux de type fluoro-apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}$, composant des dents ou encore des os, sont ainsi utilisés pour leur biocompatibilité [13-15]. De nombreux produits biocompatibles furent développés et commercialisés : Ceravital[®], Cerabone[®], Bioglass[®], Dicor[®], Cerec[®], etc... Leur excellente durabilité chimique, propriétés mécaniques ou encore absence de porosité sont les principaux atouts qu'offrent ces matériaux.

La vitrocéramique commercialisée Macor[®] illustre parfaitement l'utilisation d'une vitrocéramique pour ses excellentes propriétés mécaniques. Sa très haute résistance à la propagation des fissures lui permet d'être facilement usinée mécaniquement avec une grande précision. Cette vitrocéramique blanche est constituée à 55 % (fraction volumique) de cristaux de $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ dans un verre résiduel à base de borosilicate. En plus de son excellente résistance mécanique et imperméabilité aux gaz, elle est inerte aux effets des radiations. Elle est ainsi utilisée comme matériau de référence pour les études sur les effets des radiations [16] dans le domaine du nucléaire, mais également dans le domaine spatial ou encore dans des systèmes à ultravide...

Grâce à leur bonne résistance mécanique, des vitrocéramiques à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ sont étudiées pour le stockage de déchets radioactifs [17]. Les cristaux de zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ incorporent très bien certains ions radioactifs tels que les actinides mineurs (Np, Am, Cm). Ces radionucléides sont ainsi doublement confinés dans le matériau (phase cristalline et verre résiduel).

4.2. Propriétés thermomécaniques

La résistance aux chocs thermiques dépend du rapport : coefficient de dilatation thermique / conductivité thermique du matériau. Un matériau à forte dilatation thermique et mauvais conducteur se rompra s'il est chauffé trop fort localement : en effet la zone chauffée se dilate et exerce alors une

pression sur la zone plus froide. Cette pression, si elle est trop forte, entraîne alors la rupture du matériau.

Des vitrocéramiques à très faible coefficient de dilatation thermique dans une gamme de température (voire nul : cas du Zerodur®) auront donc une excellente résistance aux chocs thermiques (dans cette même gamme de température). Cette caractéristique est obtenue en générant des cristaux aux coefficients de dilatation négatifs (une augmentation de la température induit une contraction de la structure cristalline) compensant la dilatation de la matrice vitreuse (coefficient de dilatation positif).

Une céramisation bien contrôlée peut donc conduire à l'obtention de matériaux à coefficient de dilatation ajustable en fonction de l'utilisation désirée, comme par exemple pour le scellage avec des métaux. Les vitrocéramiques sont en effet les matériaux possédant le plus large domaine de valeurs possibles du coefficient de dilatation [16].

4.3. Propriétés optiques

L'une des principales propriétés définissant un verre est sa transparence dans un domaine du spectre électromagnétique. Selon les conditions de céramisation, les vitrocéramiques peuvent conserver cette transparence, totalement ou partiellement, mais elles peuvent également devenir totalement opaques à la lumière. Les premières études menées sur les vitrocéramiques étaient essentiellement focalisées sur leurs excellentes propriétés mécaniques, thermomécaniques ou encore électriques. Ce n'est qu'à partir des années 1970 qu'elles ont commencé à faire l'objet d'études pour leurs propriétés optiques. Depuis, l'intérêt porté à ces matériaux pour l'optique n'a cessé de croître, notamment lors de la dernière décennie. Ils trouvent ainsi des applications pour les lasers à l'état solide, les absorbants saturables, les substrats d'écran à cristaux liquides, l'amplification optique, les guides d'ondes, les lentilles à gradient d'indice, etc...

Nous décrirons dans un premier temps les conditions nécessaires pour qu'une vitrocéramique soit transparente. Puis nous présenterons les études et applications de ces matériaux dans trois différents domaines que sont l'optique active, l'optique passive et l'optique non - linéaire. Nous ne nous intéresserons pas dans cette partie aux matériaux à base de chalcogénures, ceux - ci seront traités dans la partie suivante.

4.3.1 Transparence des vitrocéramiques

L'atténuation de l'intensité d'une onde lumineuse par un milieu est régie par trois phénomènes : la réflexion aux surfaces d'entrée et de sortie du milieu traversé, l'absorption, et la diffusion. Nous nous intéresserons en particulier au phénomène de diffusion qui est prépondérant dans les matériaux que sont les vitrocéramiques.

La lumière qui se propage dans un milieu transparent peut être diffusée par tout défaut s'y trouvant. Il existe deux types de diffusion élastique (avec conservation de la longueur d'onde) de la

lumière dans un matériau transparent : la diffusion de type Mie et la diffusion de type Rayleigh qui n'est en fait qu'un cas limite de la première.

La diffusion de type Mie intervient lorsque les particules (ou cristallites) diffusant la lumière ont une taille proche des longueurs d'onde incidentes. Typiquement, on considère ce régime de diffusion lorsqu'on est en présence de particules de rayon de 0,1 à 10 fois la longueur d'onde incidente. Complexe, cette théorie n'est quantitative que dans le cas de particules sphériques. La puissance diffusée selon ce régime est maximale lorsque la longueur d'onde incidente et le rayon des particules sont proches.

La diffusion de type Rayleigh n'intervient, elle, que pour les très petites particules, c'est-à-dire dont le diamètre est typiquement dix fois (ou plus) inférieur aux longueurs d'onde incidentes. Elle est décrite par la loi suivante [18] :

$$I = \frac{(1 + \cos^2\theta)}{L^2} \frac{8\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left[\frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right]^2 I_0 \quad (\text{Équation 1})$$

Avec I : intensité de la lumière diffusée

I_0 : intensité de la lumière incidente

θ : angle de diffusion

L : distance entre deux particules diffusantes (de rayon r)

M : rapport entre l'indice de réfraction des particules et celui de la matrice

D'après l'équation 1, l'intensité de la lumière diffusée dépend principalement du rapport r/λ ainsi que du rapport M . Pour qu'une vitrocéramique soit transparente, il faut donc que les conditions suivantes soient vérifiées :

- la taille des cristallites doit être très inférieure à la longueur d'onde λ de la lumière incidente : $r/\lambda \ll 1$
- les indices de réfraction des cristallites et de la matrice doivent être proches, c'est-à-dire que $M \sim 1$.

Il est également nécessaire que le matériau soit isotrope optiquement et ne présente pas de fluctuations d'indice.

Les deux conditions importantes pour obtenir une vitrocéramique transparente sont donc la taille des cristallites qui doit être petite devant la longueur d'onde incidente, et la différence d'indice de réfraction entre les phases cristalline et amorphe.

Afin de mieux décrire et quantifier la diffusion dans les vitrocéramiques transparentes, on utilise généralement la notion de turbidité. Utilisée au départ pour caractériser des particules en suspension dans un liquide et responsables d'une atténuation de sa transparence, la turbidité s'avère être un modèle en meilleur accord avec les mesures réalisées sur les vitrocéramiques, permettant

notamment de prédire la taille des cristaux. Ce fut Hopper qui proposa le premier un modèle expliquant la turbidité [19]. Plus tard, Hendy améliora ce modèle pour les vitrocéramiques en considérant que leur structure était à deux phases [20]. L'équation décrivant la turbidité τ (m^{-1}) d'une vitrocéramique qu'il proposa est la suivante :

$$\tau = \frac{14}{15\pi} \varphi(1-\varphi)k^8 r^7 \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2 \quad (\text{Équation 2})$$

Avec φ : fraction volumique des particules

k : vecteur d'onde de la lumière incidente ($k = 2\pi/\lambda$)

r : rayon des cristallites

Δn : différence d'indice entre les deux phases

\bar{n} : indice de réfraction du milieu

A une longueur d'onde incidente λ donnée, c'est – à – dire pour un k fixé, on remarque que le facteur prépondérant régissant la turbidité est le rayon r des cristallites.

Toutefois la taille des cristallites peut avoir une influence moindre sur la transparence de la vitrocéramique, comme l'illustrent les travaux publiés par Zanotto et al. [21]. Ils y décrivent l'obtention de vitrocéramiques transparentes du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ avec une fraction cristallisée volumique pouvant atteindre 97% avec des tailles de cristallites comprises entre 5 et 7 μm . Ils expliquent ce maintien de la transparence de la vitrocéramique dans le visible formé par une variation continue et simultanée de la composition des phases amorphe et cristalline durant le phénomène de cristallisation, réduisant ainsi fortement la différence d'indice de réfraction entre les deux phases.

4.3.2 Vitrocéramiques pour l'optique active

En 1972, Rapp et Chrysochoos ont observé pour la première fois une émission laser pulsée dans une vitrocéramique transparente du système $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ avec addition de TiO_2 et ZrO_2 comme agents nucléants et dopée par des ions de terres rares Nd_2O_3 [22]. Après traitement thermique, la vitrocéramique présentait 75% de solution solide de β -quartz pour 25% de verre résiduel. Elle était transparente grâce à la petite taille des cristallites (10 à 30 nm) ainsi qu'au faible écart entre leur indice et celui de la matrice. Notons que l'objectif initial de ces travaux était d'améliorer la résistance aux chocs thermiques de la matrice laser. Les propriétés spectroscopiques de la vitrocéramique furent alors comparées à celles du verre de base en mesurant l'émission des ions Nd^{3+} à 1,06 μm . Le seuil d'émission laser du composite était deux à trois fois supérieurs à celui observé dans le verre tandis que son rendement laser était un ordre de grandeur plus faible. Ceci était dû à des pertes par diffusion et au fait que les ions Nd^{3+} étaient exclus de la phase cristalline et accumulés dans la phase vitreuse.

En 1973, Müller et Neuroth [23] ont décrit une émission laser pulsé dans une vitrocéramique semblable, également dopée au Nd, mais avec cette fois – ci l'ajout d'un nouveau nucléant, le Ta_2O_5 .

Une solution solide de β -quartz co-précipitait alors avec deux autres phases. Des changements significatifs de la forme des spectres d'absorption des ions Nd^{3+} apparurent après traitement thermique du verre de base. Pour la première fois était alors supposé le rôle joué par l'arrangement cristallin sur les propriétés spectroscopiques des ions Nd^{3+} . Toutefois ce rôle n'était pas encore clairement établi et de nouveau le seuil ainsi que le rendement laser étaient toujours meilleurs dans le verre de base, notamment à cause des pertes par diffusion dans la vitrocéramique.

En 1975, Auzel et al. ont observé une émission des ions Er^{3+} par addition de photons nettement plus efficace dans une vitrocéramique d'oxyfluorures co-dopée $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ en comparaison à celle mesurée sur des monocristaux de LaF_3 [24]. Les ions de terres rares étaient principalement incorporés dans la phase cristalline à base de PbF_2 . Il faut également noter que cette vitrocéramique était opaque du fait de sa haute cristallinité et de la taille importante de ses cristallites (environ 10 μm de diamètre), les recherches ont alors été laissées sans suite.

En 1993, Wang et Ohwaki publièrent les premiers résultats sur des vitrocéramiques d'oxyfluorures dopées terres rares transparentes [25]. Des cristallites cubiques de $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ de 20 nm contenant des ions Er^{3+} et Yb^{3+} étaient formées par traitement thermique dans une matrice vitreuse d'aluminosilicate. Une émission par conversion ascendante (up-conversion) à 545 et 660 nm (après excitation à 972 nm) cent fois supérieure à celle du verre de base fut observée. Cette émission était également jusqu'à dix fois supérieure à celle observée pour des vitrocéramiques de fluorures co-dopées. Cet excellent rendement d'émission fut expliqué par la bonne ségrégation des ions Er^{3+} et Yb^{3+} dans les nanocristaux de $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$.

Ces travaux ont alors ouvert des perspectives sur l'utilisation des vitrocéramiques en optique active : doublage de fréquence [26], réalisation d'absorbants saturables [27], et surtout la réalisation de dispositifs pour l'amplification optique [23, 28, 29]. De nombreuses recherches sur les vitrocéramiques à base d'oxyfluorures dopées terres rares ont depuis été menées. La combinaison des verres de fluorures et d'oxydes allie les avantages complémentaires suivants :

- les verres de fluorures accueillent facilement les ions de terres rares et, du fait de leur basse énergie de phonon, ils sont propices à de hauts rendements quantiques de luminescence.
- les verres d'oxydes sont reconnus pour leur excellente stabilité thermique, résistance à la corrosion et faible coût de préparation.

Et l'obtention de vitrocéramiques à partir de ces mêmes systèmes permet :

- la génération de phases cristallines fluorées autour des ions de terres rares : ceux-ci passent alors d'un environnement amorphe à un environnement cristallin, conférant ainsi au matériau des propriétés optiques s'approchant de celles des monocristaux : largeur de raies d'absorption et d'émission réduite et structurée ; sections efficaces d'absorption et d'émission augmentées (comme l'illustre la figure 3).
- une dispersion et une protection des cristallites fluorées par la matrice vitreuse d'oxydes ainsi qu'une mise en forme facilitée.

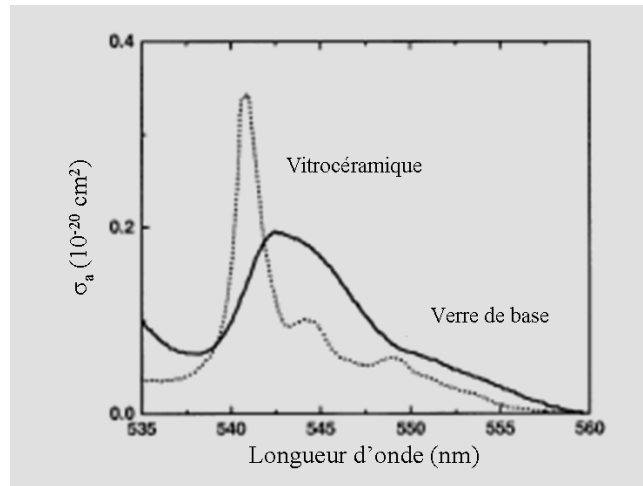


Figure 3 : Sections efficaces d'absorption de la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ de l'erbium dans le verre de base et une vitrocéramique (50GeO₂ – 40PbO – 10PbF₂).

Au niveau des recherches menées sur ces matériaux, on distingue deux principales familles d'oxyfluorures : les systèmes à bases d'aluminosilicates et les systèmes à base de germanates.

Dans les systèmes à base d'aluminosilicates SiO₂-Al₂O₃, des phases cristallines fluorées de type fluorine MF₂ ou à symétrie hexagonale telle que LaF₃ ont été décrites en fonction des composés fluorés insérés. Les systèmes suivants ont ainsi été étudiés :

- SiO₂-Al₂O₃-CdF₂-PbF₂ co-dopées ErF₃ et YbF₃ étudié pour la première fois par Wang et al. [25] puis d'autres équipes [30-32]
- SiO₂-Al₂O₃-CdF₂-PbF₂ dopées Er³⁺ [33], Eu³⁺ [30], Pr³⁺ [34], Ho³⁺ [35], Nd³⁺ [36]
- SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ dopées Eu²⁺ [37, 38], Nd³⁺ [39], Er³⁺ [40-42]
- SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-AlF₃-LaF₃ dopé ErF₃ découvert par Dejneka [43] puis également étudié par d'autres équipes [44, 45]
- SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-LaF₃ dopé LnF₃ [46]

On peut également noter les travaux de X. Fan et al. dans le système SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-NaF-BaF₂-La₂O₃ où des nanocristaux de Ba₂LaF₇ ont été générés [47]. Toutes ces études décrivent l'incorporation des ions de terres rares dans les cristallites et leur influence sur les propriétés spectroscopiques du matériau.

Dans les systèmes à base de germanates, en se basant sur les premiers travaux menés par Auzel et al. en 1975 [24] sur le système GeO₂-PbO-PbF₂, on trouve dans la littérature les systèmes suivants :

- GeO₂-PbO-PbF₂ dopé Er³⁺, étudié par Mortier et al. en 1996, avec cette fois-ci l'obtention de vitrocéramiques ultra - transparentes [48]
- GeO₂-PbO-PbF₂ dopé Tm³⁺, étudié par Hirao et al. en 1995 [49] ou encore dopé Pr³⁺ [50]
- GeO₂-PbO-PbF₂-CdF₂ dopé Er³⁺, étudié par Bueno et al. en 1999 [51]
- GeO₂-Al₂O₃-PbF₂ co-dopé Tm³⁺ et Yb³⁺ [52, 53]

Toutes ces études ont montré une incorporation plus ou moins importante des terres rares dans des nanocristallites de type β -PbF₂, conduisant à une augmentation de la durée de vie à différents états excités et/ou à une réduction de la largeur des raies d'absorption et d'émission.

Des vitrocéramiques à base d'oxyhalogénures de tellure dopées terres rares ont également été étudiées. Les verres de tellurites ont un bas point de fusion, acceptent facilement les ions de terres rares, possèdent une basse énergie de phonon¹ ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), un indice de réfraction élevé ($n \sim 2$) et d'intéressantes propriétés optiques non – linéaires [54]. Ces verres présentent donc également un potentiel intéressant pour des applications en optique active (amplification, laser, conversion de fréquence...).

Bien que les verres de tellurites dopés terres rares aient été intensivement étudiés [55], peu de travaux sur des vitrocéramiques transparentes basées sur cette famille de verres ont été relatés dans la littérature. Les premiers furent publiés par Shiyao et al. [56], ils y décrivent l'obtention d'une vitrocéramique dans le système TeO₂-Nb₂O₅-K₂O et la génération de second harmonique [56, 57]. On pourra également relever les travaux de Oishi et al. [58] montrant les propriétés mécaniques et optiques améliorées (en comparaison au verre de base) d'une vitrocéramique du système TeO₂-Nb₂O₅-K₂O-MgO co-dopée Er³⁺ et Eu³⁺ ou encore ceux de Hirano et al. [59] avec une intensité d'émission en up-conversion de l'ion Er³⁺ dans une vitrocéramique du même système TeO₂-Nb₂O₅-K₂O environ vingt fois celle mesurée dans le verre de départ. Plus récemment, des vitrocéramiques dopées Er³⁺ ont été préparées dans le système TeO₂-ZnO-ZnCl₂. Elles présentent également des propriétés spectroscopiques améliorées [60].

Des vitrocéramiques transparentes à base de fluorures (sans oxydes) ont été obtenues dans le système CdF₂-LiF-AlF₃-PbF₂ dopé ZrF₄ par Jewell et al. [61] avec une transparence supérieure à 80% pour un taux de cristallisation de 95%. Mortier et al. ont, eux, préparé des vitrocéramiques transparentes dans le système ZrF₄-LaF₃-AlF₃-ErF₃-InF₃-GaF₃ et mis en évidence une décomposition spinodale [6].

En 2001, l'équipe de Tick et al. de chez Corning a réalisé une fibre vitrocéramique dopé Nd³⁺ dans le système SiO₂-Al₂O₃-CdF₂-PbF₂-YF₃ [62]. En traitant thermiquement cette fibre monomode de 5 μm de diamètre, ils ont réussi à générer des cristallites fluorées de 10 nm incorporant les ions Nd³⁺ dans le cœur de la fibre. La fraction volumique occupée par les cristaux était inférieure à 10% et les pertes par diffusion inférieures à 1 dB/m. Une effet laser à 1,3 μm , bien qu'avec un rendement légèrement inférieur à celui de la fibre vitreuse, a été obtenu, démontrant la possibilité de réaliser des fibres actives en vitrocéramiques.

Le dopage avec des métaux de transition est également possible pour la réalisation de systèmes actifs optiquement. Des vitrocéramiques dans le système MgO-SiO₂-Al₂O₃ dopé Co²⁺ ont été

¹ Les fréquences de coupures de phonons sont typiquement de l'ordre de 1100-1400 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 600 cm^{-1} et 350 cm^{-1} respectivement pour les verres d'oxydes, d'oxydes de métaux lourds (ex : tellurites, germanates), de fluorures et de sulfures.

préparées par Malyarevitch et al. [63] et utilisées dans un dispositif laser comme Q-switch². Beall et al. ont obtenu un matériau avec des cristallites de type Mg_2SiO_4 contenant des ions Cr^{4+} [64], de même que Pinckney et al. [65] avec des ions Ni^{2+} dans des cristaux de gallate.

4.3.3 Vitrocéramiques pour l'optique non linéaire

Rappel sur les propriétés optiques non linéaires

Lorsqu'un matériau est soumis à de faibles intensités lumineuses, sa réponse est linéaire avec le champ électromagnétique \vec{E} , la polarisation \vec{P} du matériau s'exprime alors par :

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} \quad (\text{Équation 3})$$

Lorsqu'il est soumis à une onde électromagnétique de forte intensité sa réponse n'est alors plus linéaire. La polarisation s'exprime alors par :

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (\text{Équation 4})$$

$\chi^{(1)}$ est la susceptibilité diélectrique du premier ordre, $\chi^{(2)}$ susceptibilité diélectrique du deuxième ordre et $\chi^{(3)}$ susceptibilité diélectrique du troisième ordre (les susceptibilités $\chi^{(n)}$ sont des tenseurs de rang $n+1$).

La polarisation \vec{P} provient de la création de dipôles due au déplacement du centre de gravité des charges négatives et positives des atomes du diélectrique, sous l'action du champ \vec{E} . Lorsque le champ \vec{E} est faible, le déplacement des charges est faible, le dipôle oscille de façon harmonique, la polarisation du matériau est alors linéaire. Par contre lorsque le champ électrique \vec{E} est fort, le déplacement des charges est important, l'oscillation du dipôle devient anharmonique et la polarisation de matériau n'est plus linéaire.

Les propriétés non linéaires du second ordre n'existent que dans des matériaux non centro-symétriques. Lorsqu'il existe un centre d'inversion les composantes du tenseur lié à la susceptibilité du second ordre s'annulent par symétrie. Dans les matériaux centro-symétriques tels que les verres il n'y a donc pas de phénomène non linéaire d'ordre deux. Toutefois il est possible de « casser » cette isotropie par différents traitements du verre, citons par exemple le poling thermique qui consiste à chauffer le verre tout en lui appliquant un champ électrique : on génère ainsi une polarisation permanente du verre, permettant l'observation d'effets non linéaires du second ordre (génération de 2nd harmonique, effet Pockels, addition de fréquence, rectification optique).

² Le Q-switch est une technique par laquelle un laser est configuré pour émettre rayonnement pulsé avec une très haute puissance de crête, nettement supérieure à celle qui serait produite par le même laser en mode onde continu.

Les propriétés non linéaires d'ordre trois sont en particulier présentes dans les matériaux centro-symétriques et donc plus spécifiquement dans les verres. Parmi ces différents phénomènes optiques non linéaires, on peut citer la génération de troisième harmonique, l'addition de fréquences, le mélange à quatre ondes ou encore l'effet Kerr optique. Ce dernier est notamment utilisé dans le domaine des télécommunications pour le traitement du signal.

Vitrocéramiques pour l'optique non linéaire

L'étude de vitrocéramiques pour des applications en optique non linéaire est elle aussi très récente. En 1994, Kao et al. [66] ont généré des nanocristaux de β -BaB₂O₄ possédant une haute susceptibilité non linéaire dans un verre du système BaO-B₂O₃.

En 1995, Shiyao et al. [56] décrivent l'obtention d'une vitrocéramique dans le système TeO₂-Nb₂O₅-K₂O et la génération de second harmonique [56, 57]. Cette dernière fut également observée dans le système Cs₂O-Li₂O-B₂O₃ avec la formation de cristaux ferromagnétiques CsLiB₆O₁₀ [67]. S'en sont suivies différentes études axées sur des verres à base de silicates ou d'oxydes de métaux lourds [68-72].

Les verres à base de chalcogénures sont connus pour leur haut indice linéaire de réfraction (>2) et pour leur intéressante susceptibilité non – linéaire, pouvant être plus de cent fois supérieure à celle de la silice vitreuse. Nous décrirons plus en détails dans le paragraphe suivant les travaux portés sur les propriétés non linéaires des vitrocéramiques à base de chalcogénures.

4.3.4 Vitrocéramiques pour l'optique passive

Par opposition au domaine de l'optique active pour lequel la lumière est transformée (amplifiée, filtrée, etc...), les matériaux étudiés pour l'optique passive ne font que guider la lumière, sans la modifier (mis à part l'atténuation du rayonnement guidée due aux propriétés intrinsèques du matériau). Les guides d'ondes utilisés pour la transmission d'une onde lumineuse tels que les fibres optiques, ou encore les lentilles sont ainsi des exemples d'applications en optique passive.

Avec l'incessante miniaturisation des composants dans l'industrie de l'électricité et de l'électronique, les composants optiques sont également devenus nécessaires à l'échelle microscopique. Un parfait exemple de cette demande grandissante est la réalisation de microlentilles optiques [73].

Le système utilisé pour préparer ces microlentilles est le même que celui des verres photosensibles sur lesquels travaillait Stookey lorsqu'il a découvert ces matériaux : Fotoform[®] et Fotoceram[®] notamment. Des particules métalliques d'argent, d'or ou de cuivre sont nucléées dans un verre du système SiO₂-Li₂O-Al₂O₃ par irradiation dans le domaine ultra-violet du spectre électromagnétique et généralement suivi de traitements thermiques. Par un phénomène photoélectronique, ces métaux sont réduits dans le matériau et précipitent alors pour former des nucléi. S'en suit alors, grâce à un traitement thermique adéquat, une cristallisation localisée de métasilicate de lithium (Li₂SiO₃) autour de ces nucléi.

Pour obtenir des microlentilles, une couche mince du verre de base est dans un premier temps préparée, des zones précises sont ensuite irradiées à travers un masque et un traitement thermique est finalement appliqué au matériau. Les cristaux étant plus denses que le verre, une courbure est observée au niveau de la région non exposée, des deux côtés du film, créant ainsi une lentille. Ces microlentilles sont utilisées dans les photocopieurs et fax, aux interfaces avec les systèmes à fibres optiques, etc...

4.4. Autres propriétés et applications

Les vitrocéramiques, de part les intéressantes propriétés et avantages qu'elles offrent, sont étudiés pour de nombreuses autres applications.

Utilisation en tant que substrats

Plusieurs vitrocéramiques du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MgO-TiO}_2$ ont été étudiées pour la fabrication de substrats pour disque de mémoire magnétique. Leur faible rugosité et résistance aux hautes températures en font un support idéal pour le dépôt des couches magnétiques notamment [73].

Des vitrocéramiques du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ sont également utilisées comme substrats pour les écrans à cristaux liquides (LCD) [73].

Les vitrocéramiques sont aussi largement employées dans l'industrie de l'électronique principalement sous la forme de substrats pour des conducteurs électriques. Elles possèdent en effet un large domaine de constante diélectrique accordable selon les applications désirées. Elles sont notamment préférées aux verres pour leurs plus faibles pertes diélectriques.

Dans l'architecture

Des vitrocéramiques aux excellentes propriétés mécaniques et durabilité chimique ont aussi trouvé des applications dans l'architecture en tant que matériau de construction. C'est le cas pour la vitrocéramique Neoparies® de chez Nippon Electric Glass, pouvant être obtenue en très grandes pièces et dont les principales atouts sont : une très haute résistance aux intempéries, une facilité de mise en forme, une absorption nulle de l'eau, et une dureté supérieure à celle de la pierre utilisée en construction tout en étant plus légère que celle – ci [73].

Des vitrocéramiques transparentes sont également commercialisées pour la construction comme les produits Eclair®, Keraglas® ou encore Firelite® qui est résistante au feu [73].

Athermalisation

Des vitrocéramiques sont également utilisées pour supprimer les effets thermiques sur les fibres à réseaux de Bragg. Ces dispositifs optiques sont utilisés pour filtrer certaines longueurs d'onde, toutefois ils souffrent d'un inconvénient majeur qui est leur sensibilité à la température. Des variations de cette dernière peuvent en effet induire de fortes variations de l'indice de réfraction de la fibre. Des

vitrocéramiques à base de silicate sont ainsi utilisées pour isoler la région où est gravé le réseau des fluctuations de température [73].

Verres photosensibles

Les verres photosensibles sur lesquels travaillait Stookey ont également été étudiés et utilisés pour d'autres applications. La cristallisation localisée de métasilicate de lithium (Li_2SiO_3) initiée par une photo réduction des métaux présents dans le verre présente en effet un autre intérêt : les cristallites générés à la surface sont facilement extraits du matériau par attaque à l'acide fluorhydrique. En contrôlant l'exposition UV (avec un masque par exemple), on peut ainsi obtenir une gravure précise sur cette vitrocéramique. Un second traitement semblable est alors possible : d'autres phases cristallines apparaissent. La vitrocéramique finale possède alors de bonnes propriétés mécaniques et diélectriques ainsi qu'une excellente résistance à la corrosion. Elle offre ainsi des applications pour des dispositifs en électronique, écrans de tube cathodique ou encore comme bloc magnétique de têtes d'enregistrements...

Propriétés magnétiques

Des vitrocéramiques transparentes sont également étudiées pour leurs propriétés ferroélectriques [74, 75]. Des cristaux ferroélectriques aux propriétés électro-optiques et optiques non linéaires intéressantes sont formés dans des matrices généralement à base d'oxydes [76].

Recyclage

Des vitrocéramiques sont également produites à partir de déchets à base de silicates. Ces déchets, principalement issus du milieu industriel et représentant donc d'importantes quantités, sont en effet nombreux et variés : cendres et poussières d'incinérateurs à ordures, scories (déchets provenant de l'industrie métallurgique) ou autres sédiments et dépôts. Certes il est difficilement envisageable de synthétiser des vitrocéramiques techniques (nécessitant généralement une excellente pureté des précurseurs de synthèse) à partir de ces déchets, mais leur utilisation est tout à fait possible pour des matériaux de construction notamment [77].

5. Vitrocéramiques à base de chalcogénures

5.1. Introduction

Les verres de chalcogénures sont constitués d'au moins un élément chalcogène, à savoir le soufre S, le sélénium Se ou le tellure Te, généralement associés à des éléments tels que le gallium Ga, le germanium Ge, l'antimoine Sb, l'arsenic As... Ils sont connus pour leur domaine de transmission étendu dans l'infrarouge lié à leur très basse énergie de phonon en comparaison aux verres à base d'oxydes ou encore d'halogénures (fluorures notamment). Ils sont ainsi largement étudiés pour des

applications en optique passive (imagerie thermique, spectroscopie infrarouge par voie déportée) ou encore en optique active (très bon hôte pour les ions de terres rares, amplification optique, fibres laser). Ces matériaux possèdent également de hauts indices de réfraction linéaire ($n > 2$) et de hautes susceptibilités non – linéaires.

Alors que leurs techniques de synthèse et de mise en forme (tirage de fibre, moulage) sont aujourd'hui relativement bien maîtrisées, il n'en est pas de même pour la synthèse de vitrocéramiques à partir de ces verres, en comparaison aux matériaux à base d'oxydes ou d'oxyfluorures.

En 1973, Mecholsky est le premier à reporter une vitrocéramique du système $\text{PbSeGe}_{1,5}\text{As}_{0,5}\text{Se}_3$, celle-ci est relativement transparente entre 8 et 12 μm . Il a ainsi obtenu par traitement thermique des cristaux de PbSe , PbSe_2 et GeSe_2 de 0,5 μm , et augmenté significativement la dureté et la résistance à la rupture par rapport au verre de base [78, 79].

Dans les années 80, Cheng Jijian a travaillé sur le système As-Ge-Se-Sn en y insérant différents agents nucléants. Il obtient des matériaux avec des cristaux de taille submicronique et relativement transparents dans l'infrarouge. Certaines propriétés mécaniques ont également été améliorées [80-83].

En 2002, X.H. Zhang et J. Lucas ont préparé des vitrocéramiques transparentes de 2 à 15 μm dans le système Ga-Ge-Sb-Se par un traitement thermique à $T = T_g + 30^\circ\text{C}$. Ils ont notamment démontré la nécessité d'avoir un verre de base stable face à la cristallisation afin de conserver une bonne transparence. En effet, un traitement thermique à une température élevée (proche de T_c : température de début de cristallisation) induit la plupart du temps une croissance trop rapide et incontrôlable des cristallites [84, 85]. Une diminution du coefficient de dilatation thermique a de plus été observée lorsque la fraction volumique cristallisée du matériau est importante.

Toutefois, à ce stade d'avancement des travaux, la reproductibilité des synthèses de vitrocéramique n'était pas encore satisfaisante.

Une avancée notable fut faite dans cette direction en 2003, lorsque les mêmes X.H. Zhang et J. Lucas mirent au point de nouveaux verres à base de chalco-halogénures. L'addition de composés ioniques tels que les halogénures d'alcalins aux verres de chalcogénures dont les liaisons chimiques ont un caractère covalent, crée en effet une compétition limitant une cristallisation rapide et non-contrôlée. Pour la première fois des vitrocéramiques transparentes jusqu'à 11,5 μm sont obtenues avec une excellente reproductibilité dans le système $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ [86].

Parallèlement à ces travaux précurseurs et au sein du même laboratoire, de nouvelles vitrocéramiques dans le système Ga-Ge-Sb-S-CsCl dopées par des ions Nd^{3+} furent obtenues, avec des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares améliorées du fait de leur incorporation dans des nanocristaux [87].

Des vitrocéramiques à base de chalcogénures ont également été développées pour des applications en optique non – linéaire, notamment pour la génération de second harmonique [88].

Après avoir dressé un rapide historique sur ces matériaux, nous allons maintenant nous intéresser plus en détails aux derniers travaux réalisés dans ce domaine selon les applications visées.

5.2. Pour l'optique passive

D'importantes avancées sur les verres à base de chalcogénures pour des applications en optique passive (lentilles, fibres optiques) ont été réalisées ces quinze dernières années [89]. Des verres tels que le GASIR³ (système vitreux Ge-As-Se) sont aujourd'hui commercialisés et présentent une bonne alternative au germanium monocristallin dans les optiques pour l'imagerie thermique. Des fibres optiques dans le système Te-As-Se transmettant de 3 à 12 μm ont également été développées au sein du laboratoire Verres et Céramiques pour des applications en spectroscopie infrarouge par voie déportée : en effet, nombreuses sont les molécules à posséder une signature optique dans l'infrarouge. Plus récemment de nouveaux programmes de recherche ont été lancés par l'ESA (projet Darwin) ou encore par la NASA (projet TPF) pour la détection de signes de vies dans les exoplanètes (planètes hors du système solaire). La détection d'espèces chimiques tels que le CO_2 , H_2O ou encore O_3 passe en effet par l'utilisation de dispositifs optiques infrarouge.

Les verres de chalcogénures présentent plusieurs avantages par rapport aux matériaux infrarouges actuellement utilisés (ZnS , ZnSe , Ge) : une bonne transparence dans les deux fenêtres infrarouges de l'atmosphère (3-5 μm et 8-12 μm), une facilité de mise en forme (moulage, fibrage) et un relativement faible coût de fabrication. Toutefois ces verres présentent aussi deux principaux inconvénients face aux monocristaux de Ge ou aux polycristaux de $\text{ZnS}(\text{Se})$: ils possèdent une faibles résistance aux chocs thermiques et mécaniques et présentent également une forte dispersion chromatique (variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde).

L'idée de préparer des vitrocéramiques à base de chalcogénures transparentes dans l'infrarouge afin d'améliorer les propriétés thermomécaniques en comparaison aux verres de base est donc apparue depuis peu [86, 90]. On recense dans la littérature relativement peu de travaux dans ce domaine, et la majorité d'entre eux sont reportés par le laboratoire Verres et Céramiques ainsi que par des équipes chinoises.

Comme nous l'avons précédemment mentionné, les premières vitrocéramiques transparentes jusqu'à 11,5 μm (et obtenues avec une excellente reproductibilité) appartenaient au système $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ [86, 90].

De nombreux travaux ont ensuite été menés sur différents systèmes, on pourra notamment citer les travaux de doctorat de L. Calvez [91] réalisés à l'équipe Verres et Céramiques de Rennes :

- dans le système $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ [86, 92-95]
- dans le système $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-X}$ (X : halogénure d'alcalin) [96-100]

Un laboratoire de l'Université de Shanghai en Chine étudie également les vitrocéramiques sur des systèmes semblables :

³ Verre découvert au laboratoire Verres et Céramiques et aujourd'hui commercialisé par Umicore IR Glass.

- dans le système $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ [101]
- dans le système $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-PbSe}$ [102-104]
- dans le système $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-CdSe}$ [105, 106]

D'autres travaux ont également été recensés dans la littérature sur différents autres systèmes.

5.3. Pour l'optique active

Les verres de chalcogénures, grâce à leur basse énergie de phonon ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$) par comparaison aux verres d'oxydes ou de fluorures, sont de bons candidats pour le dopage par des ions de lanthanides. Aussi, obtenir des vitrocéramiques à partir de ces matériaux en incorporant les ions de terres rares dans les cristallites conférerait à ces derniers un environnement cristallin à basse énergie de phonon, favorable à de hauts rendements quantiques de luminescence. Nous avons vu dans le paragraphe 4.3.2 les nombreux travaux menés depuis quelques années sur les vitrocéramiques d'oxyfluorures dopées terres rares. Ceux menés sur les mêmes matériaux à base de chalcogénures sont, au contraire, peu nombreux.

Les premiers à être reportés dans la littérature proviennent des travaux de doctorat de V. Seznec [87, 107, 108]. Des vitrocéramiques dans les systèmes vitreux $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ et $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées par des ions Er^{3+} et Nd^{3+} ont ainsi été préparées par un traitement isotherme approprié. L'incorporation des ions de terres rares dans les cristallites a été démontrée par l'observation de bandes d'absorption et d'émission des ions de terres rares structurées en comparaison à celles observées pour le verre de base. De plus l'intensité de la luminescence Stokes ou anti-Stokes (up-conversion) mesurée pour les vitrocéramiques est supérieure à celle observée pour le verre de base, selon les conditions de traitements thermiques.

Comme l'illustre la figure ci-dessous, l'émission entre 650 et 675 nm après excitation à 980 nm est plus de cent fois supérieure pour la vitrocéramique.

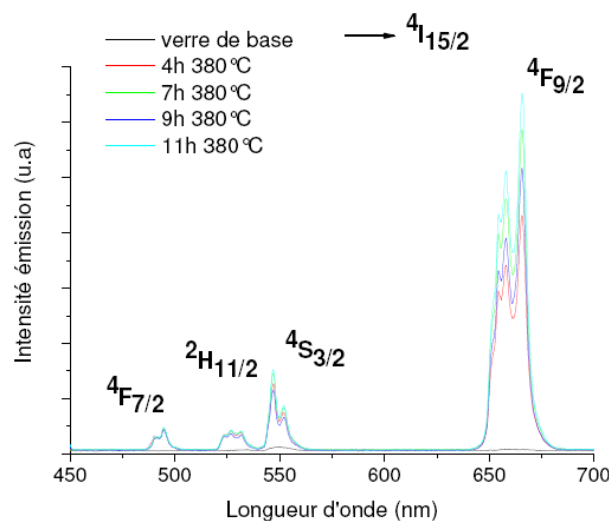


Figure 4 : Spectre d'émission par up-conversion de fréquence du verre de base et de vitrocéramiques $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées Er^{3+} , après excitation à 980 nm.

Peu de travaux traitant des propriétés spectroscopiques d'ions de terres rares dans des vitrocéramiques à base de chalcogénures sont relatés dans la littérature. On pourra tout de même citer les travaux de Takebe et d'Hewak sur des vitrocéramiques dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [109]. Ils y ont observé une incorporation des ions Nd^{3+} dans les cristallites après des traitements thermiques de longue durée. Toutefois, aucune mesure de photoluminescence n'a été publiée à notre connaissance.

5.4. Pour l'optique non linéaire

Une autre utilisation possible des vitrocéramiques à base de chalcogénures concerne l'optique non linéaire. Il a déjà été montré la forte non linéarité du 3^{ème} ordre de certains verres de chalcogénures [110-113] en comparaison à celle de la silice.

En 2005, Guignard a étudié dans ses travaux de doctorat les propriétés non – linéaires du second ordre dans des verres de chalcogénures polarisés thermiquement (poling thermique). Toutefois ces différents traitements ne conduisent généralement pas à une anisotropie permanente du verre. En ajoutant du CdS comme agent nucléant à des verres du système Ge-Sb-S, des microcristallites non-centrosymétriques de Cd_4GeS_6 et $\beta\text{-GeS}_2$ ont été formés par polarisation thermique, conférant au matériau une susceptibilité non – linéaire du second ordre permanente [88, 114, 115].

Des travaux similaires ont également été publiés par une équipe chinoise [116-119].

5.5. Pour d'autres applications

Des vitrocéramiques du système $\text{Cu}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3\text{-Cr}_2\text{Se}_3$ ont aussi été étudiées pour leurs propriétés magnétiques [120]. Tver'yanovich et al. y ont généré des microcristaux de CuCr_2Se_4 de structure spinelle aux propriétés ferromagnétiques.

6. Conclusion

Un historique ainsi qu'un état de l'avancement des recherches sur les vitrocéramiques a été dressé tout au long de ce chapitre. Un intérêt particulier a été porté sur la famille de matériaux qui sera étudiée dans ces travaux de thèse, à savoir les verres de chalcogénures. Ces matériaux offrent de nombreuses applications potentielles dans le domaine de l'optique active (amplification optique, sources laser...), celui de l'optique passive (imagerie) ou encore pour l'optique non linéaire.

L'étude de vitrocéramiques à base de chalcogénures constitue actuellement une thématique de recherche importante du laboratoire Verres et Céramiques. Ce sont des matériaux totalement nouveaux, étudiés depuis peu et très prometteurs au vu des progrès réalisés ces dernières années.

7. Références

- [1] **M. Réaumur**, *Mém. Acad. R. Sci.* (1739) 370.
- [2] **S. D. Stookey**, Nucleation Technol., Press of Massachusetts Inst. Technol. and John and Wiley & Sons, New York (1957).
- [3] **S. D. Stookey**, *Ind. Eng. Chem.* 51 (1959) 805.
- [4] **A. K. Varshneya**, Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, London (1994).
- [5] **M. Mortier, A. Monteville and G. Patriarche**, Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 284 (2001) 85.
- [6] **M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Maze and F. Auzel**, New progresses in transparent rare-earth doped glass-ceramics. *Optical Materials* 16 (2001) 255.
- [7] **D. R. Uhlmann and A. G. Kolbeck**, *Phys. Chem. Glasses* 17 (1976) 146.
- [8] **D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma and L. Zhou**, Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing $\text{Er}^{3+}:\text{BaF}_2$ nano-crystals. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 532.
- [9] **S. Fujihara, C. Mochizuki and T. Kimura**, Formation of LaF_3 microcrystals in sol-gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* 244 (1999) 267.
- [10] **S. J. L. Ribeiro, C. C. Araujo, L. A. Bueno, R. R. Goncalves and Y. Messaddeq**, Sol-gel $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped transparent glass-ceramic waveguides. *Journal of Non-Crystalline Solids* 348 (2004) 180.
- [11] **S. Fujihara, S. Koji and T. Kimura**, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1331.
- [12] **INSPEC**, Base de données.
- [13] **G. H. Beall and L. R. Pinckney**, Nanophase Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 5.
- [14] **V. R. M. S. W. Höland**, Nucleation and Crystallization Phenomena in Glass-Ceramics. *Advanced Engineering Materials* 3 (2001) 768.
- [15] **J. Zarzycki**, Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, Paris (1982).
- [16] **Z. Strnad**, Glass - Ceramic Materials, Publishers of Technical Literature, Prague (1986).
- [17] **P. Loiseau**, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2001).
- [18] **G. H. Beall and D. A. Duke**, Transparent glass-ceramics. *Journal of Materials Science* 4 (1969) 340.
- [19] **R. W. Hopper**, Stochastic theory of scattering from idealized spinodal structures : II. Scattering in general and for the basic late stage model. *Journal of Non-Crystalline Solids* 70 (1985) 111.
- [20] **S. Hendy**, Light scattering in transparent glass ceramics. *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1171.
- [21] **T. Berthier, V. M. Fokin and E. D. Zanotto**, New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1721.
- [22] **C. F. Rapp and J. Chrysochoos**, Neodymium-doped glass-ceramic laser material. *Journal of Materials Science* 7 (1972) 1090.
- [23] **G. Muller and N. Neuroth**, Glass ceramic-a new laser host material. *Journal of Applied Physics* 44 (1973) 2315.

- [24] **F. Auzel, D. Pecile and D. Morin**, Rare Earth Doped Vitroceramics: New, Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up-Conversion. *Journal of The Electrochemical Society* 122 (1975) 101.
- [25] **Y. Wang and J. Ohwaki**, New transparent vitroceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion. *Applied Physics Letters* 63 (1993) 3268.
- [26] **V. N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, O. V. Akimova, S. Y. Stefanovich and A. Scaglione**, KTiOPO_4 precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 292 (2001) 59.
- [27] **A. M. Malyarevich, I. A. Denisov, Y. V. Volk, K. V. Yumashev, O. S. Dymshits and A. A. Zhilin**, Nanosized glass-ceramics doped with transition metal ions: nonlinear spectroscopy and possible laser applications. *Journal of Alloys and Compounds* 341 (2002) 247.
- [28] **M. Clara Goncalves, L. F. Santos and R. M. Almeida**, Rare-earth-doped transparent glass ceramics. *Comptes Rendus Chimie* 5 (2002) 845.
- [29] **M. Mortier**, Between glass and crystal: glass-ceramics, a new way for optical materials. *Philosophical Magazine B* 82 (2002) 745.
- [30] **J. Mendez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin and P. Nunez**, Role of the Eu^{3+} ions in the formation of transparent oxyfluoride glass ceramics. *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 5307.
- [31] **J. Qiu and A. Makishima**, Frequency up-conversion luminescence in Yb^{3+} - Ho^{3+} co-doped $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ nano-crystals precipitated transparent oxyfluoride glass-ceramics. *Science and Technology of Advanced Materials* 5 (2004) 313.
- [32] **P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius and M. A. Newhouse**, Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications. *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 6367.
- [33] **V. K. Tikhomirov, D. Furniss, A. B. Seddon, I. M. Reaney, M. Beggiora, M. Ferrari, M. Montagna and R. Rolli**, Fabrication and characterization of nanoscale, Er^{3+} -doped, ultratransparent oxy-fluoride glass ceramics. *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1937.
- [34] **R. S. Quimby, P. A. Tick, N. F. Borrelli and L. K. Cornelius**, Quantum efficiency of Pr^{3+} doped transparent glass ceramics. *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 1649.
- [35] **K. Driesen, V. K. Tikhomirov, C. Gorller-Walrand, V. D. Rodriguez and A. B. Seddon**, Transparent Ho^{3+} -doped nano-glass-ceramics for efficient infrared emission. *Applied Physics Letters* 88 (2006) 073111.
- [36] **M. Abril, J. Mendez-Ramos, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, A. Delgado-Torres, V. D. Rodriguez, P. Nunez and A. D. Lozano-Gorrin**, Optical properties of Nd^{3+} ions in oxyfluoride glasses and glass ceramics comparing different preparation methods. *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 5271.
- [37] **J. Fu, J. M. Parker, P. S. Flower and R. M. Brown**, Eu^{2+} ions and CaF_2 -containing transparent glass-ceramics. *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 1843.
- [38] **M. Itoh, T. Sakurai, T. Yamakami and J. Fu**, Time-resolved luminescence study of $\text{CaF}_2\cdot\text{Eu}^{2+}$ nanocrystals in glass-ceramics. *Journal of Luminescence* 112 (2005) 161.
- [39] **D. Chen, Y. Wang, Y. Yu and Z. Hu**, Crystallization and fluorescence properties of Nd^{3+} -doped transparent oxyfluoride glass ceramics. *Materials Science and Engineering: B* 123 (2005) 1.
- [40] **X. Qiao, X. Fan, J. Wang and M. Wang**, Luminescence behavior of Er^{3+} ions in glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 357.

- [41] **Z. Hu, Y. Wang, E. Ma, F. Bao, Y. Yu and D. Chen**, Crystallization and spectroscopic properties investigations of Er^{3+} doped transparent glass ceramics containing CaF_2 . *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 217.
- [42] **D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma and Z. Hu**, Spectroscopic properties of Er^{3+} ions in transparent oxyfluoride glass ceramics containing CaF_2 nano-crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) 6545.
- [43] **M. J. Dejneka**, *MRS Bulletin* 23 (1998) 57.
- [44] **F. Goutaland, P. Jander, W. S. Brocklesby and G. Dai**, Crystallisation effects on rare earth dopants in oxyfluoride glass ceramics. *Optical Materials* 22 (2003) 383.
- [45] **M. Sroda and L. Stoch**, *Optica Applicata* 1 (2003) 161.
- [46] **M. J. Dejneka**, The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 239 (1998) 149.
- [47] **X. Fan, J. Wang, X. Qiao, M. Wang, J. L. Adam and X. Zhang**, Preparation Process and Upconversion Luminescence of Er^{3+} -Doped Glass Ceramics Containing Ba_2LaF_7 Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 5950.
- [48] **M. Mortier and F. Auzel**, Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections. *Journal of Non-Crystalline Solids* 256-257 (1999) 361.
- [49] **K. Hirao, K. Tanaka, M. Makita and N. Soga**, Preparation and optical properties of transparent glass-ceramics containing $\beta\text{-PbF}_2\text{:Tm}^{3+}$. *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 3445.
- [50] **B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Zelechower and W. Ryba-Romanowski**, Pr^{3+} and Tm^{3+} containing transparent glass ceramics in the $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-LnF}_3$ system. *Journal of Alloys and Compounds* 382 (2004) 292.
- [51] **L. A. Bueno, P. Melnikov, Y. Messaddeq and S. J. L. Ribeiro**, Er^{3+} and Eu^{3+} containing transparent glass ceramics in the system $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids* 247 (1999) 87.
- [52] **H. Hayashi, S. Tanabe and T. Hanada**, 1.4 μm band emission properties of Tm^{3+} ions in transparent glass ceramics containing PbF_2 nanocrystals for S-band amplifier. *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 1041.
- [53] **F. C. Guinhos, P. C. Nobrega and P. A. Santa-Cruz**, Compositional dependence of up-conversion process in $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 323-324 (2001) 358.
- [54] **R. A. H. El-Mallawany**, Tellurite Glasses Handbook - Physical properties and data, CRC Press, Boca Raton (2001).
- [55] **J. S. Wang, E. M. Vogel and E. Snitzer**, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Optical Materials* 3 (1994) 187.
- [56] **K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato and K. Matusita**, Optical properties of transparent glass-ceramics in $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 189 (1995) 16.
- [57] **H. G. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka and K. Hirao**, Transparent tellurite-based glass-ceramics with second harmonic generation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 208 (1996) 303.
- [58] **H. Oishi, Y. Benino and T. Komatsu**, Preparation and optical properties of transparent tellurite based glass ceramics doped by Er^{3+} and Eu^{3+} . *Physics and Chemistry of Glasses* 40 (1999) 212.
- [59] **K. Hirano, Y. Benino and T. Komatsu**, Rare earth doping into optical nonlinear nanocrystalline phase in transparent TeO_2 -based glass-ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 2075.

- [60] **L. M. Fortes, L. F. Santos, M. C. Goncalves, R. M. Almeida and F. D'Acapito**, Influence of Er^{3+} on the early stages of crystallization of chloro-tellurite glasses studied by XRD and EXAFS. *Journal of Non-Crystalline Solids* 348 (2004) 11.
- [61] **J. M. Jewell, E. Joseph Friebele and I. D. Aggarwal**, Transparent heavy metal fluoride glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids* 188 (1995) 285.
- [62] **B. N. Samson, P. A. Tick and N. F. Borrelli**, Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier. *Optics Letters* 26 (2001) 145.
- [63] **A. M. Malyarevich, I. A. Denisov, K. V. Yumashev, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin and U. Kang**, Cobalt-Doped Transparent Glass Ceramic as a Saturable Absorber Q Switch for Erbium:Glass Lasers. *Applied Optics* 40 (2001) 4322.
- [64] **G. H. Beall**, *Proc. Intern. Cong. On Glass, vol.2*, Edinburgh, Scotland (2001).
- [65] **L. R. Pinckney, B. N. Samson, G. H. Beall and J. Wang**, *104th Annual meeting and Exhibition, The American Ceramic Society*, St Louis, Missouri (2002).
- [66] **Y.H. Kao, Y. Hu, H. Zheng, J. D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill and J. W. Perry**, Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 167 (1994) 247.
- [67] **Y. Yamamoto, T. Hashimoto, H. Nasu, T. Hashimoto and K. Kamiya**, Second harmonic generation from $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ -containing glass-ceramics. *Journal of Materials Research* 17 (2002) 3110.
- [68] **G. S. Murugan, T. Suzuki, Y. Ohishi, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu**, Second-harmonic generation in transparent surface crystallized glasses in the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ system. *Applied Physics Letters* 85 (2004) 3405.
- [69] **G. S. Murugan, K. B. R. Varma, Y. Takahashi and T. Komatsu**, Nonlinear-optic and ferroelectric behavior of lithium borate-strontium bismuth tantalate glass-ceramic composite. *Applied Physics Letters* 78 (2001) 4019.
- [70] **T. R. Oliveira, L. d. S. Menezes, C. B. de Araujo and A. A. Lipovskii**, Nonlinear absorption of transparent glass ceramics containing sodium niobate nanocrystals. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 76 (2007) 134207.
- [71] **G. Senthil Murugan and K. B. R. Varma**, Dielectric, linear and non-linear optical properties of lithium borate-bismuth tungstate glasses and glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 279 (2001) 1.
- [72] **Y. Takahashi, K. Kitamura, Y. Benino, T. Fujiwara and T. Komatsu**, Second-order optical nonlinear and luminescent properties of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystallized glass. *Applied Physics Letters* 86 (2005) 091110.
- [73] **W. Holand and G. Beall**, *Glass-ceramic Technology*, The American Ceramic Society, Westerville (2002).
- [74] **M. Mirkazemi, V. K. Marghussian, A. Beitollahi, S. X. Dou, D. Wexler and K. Konstantinov**, Effect of ZrO_2 nucleant on crystallisation behaviour, microstructure and magnetic properties of $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramics. *Ceramics International* 33 (2007) 463.
- [75] **M. J. Dejneka, C. Powell, N. Borrelli, D. Ouzounov and A. Gaeta**, Transparent Magnetic Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 2435.
- [76] **H. Jain**, Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics. *Ferroelectrics* 306 (2004) 111.
- [77] **R. Rawlings, J. Wu and A. Boccaccini**, Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review. *Journal of Materials Science* 41 (2006) 733.
- [78] **J. J. Mecholsky Jun**, Microstructural investigations of a chalcogenide glass ceramic (1973).

- [79] **J. J. Mecholsky Jun, C. T. Moynihan, P. B. Macedo and G. R. Srinivasan**, Microstructure and properties of an infra-red transmitting chalcogenide glass-ceramic. *Journal of Materials Science* 11 (1976) 1952.
- [80] **C. Jijian**, Properties and structure of the infrared-transmitting arsenic-germanium-selenium-tin glass ceramic system. *Huadong Huagong Xueryuan Xuebao* 3 (1982) 337.
- [81] **C. Jijian**, Separation of phases and glass-ceramic formation of some chalcogenide and oxide glasses. *Glastechnische Berichte*, 56 (Int. Glaskongr., 13th, Band 1) (1983).
- [82] **C. Jijian**, Phase separation and controlled crystallization of non-oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 80 (1986) 52.
- [83] **C. Jijian**, Phase separation and crystallization of chalcogenide glass-forming systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* 161 (1993) 304.
- [84] **H. Ma, X. Zhang and J. Lucas**, Infrared transmitting chalcogenide glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 317 (2003) 270.
- [85] **H. L. Ma, J. Troles, J. Lucas, G. Y. and Z. H. Zhang**, Vitrocéramiques transparentes dans les deux fenêtres atmosphériques de 3-5 et 8-12 μm . *J. Phys. IV* 12 (2002) 5.
- [86] **X. Zhang, M. A. Hongli and J. Lucas**, A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids* 337 (2004) 130.
- [87] **V. Seznec, H. L. Ma, X. H. Zhang, V. Nazabal, J.-L. Adam, X. S. Qiao and X. P. Fan**, Preparation and luminescence of new Nd^{3+} doped chloro-sulphide glass-ceramics. *Optical Materials* 29 (2006) 371.
- [88] **M. Guignard**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2005).
- [89] **XiangHua Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel and J. Lucas**, Glasses for Seeing Beyond Visible. *Chemistry - A European Journal* 14 (2008) 432.
- [90] **X. Zhang, H. Ma and J. Lucas**, Controllable far-infrared-transmitting glass ceramics based on chalcogenide and halide, *Optical Components and Materials*, SPIE, San Jose, CA, USA (2004).
- [91] **L. Calvez**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2006).
- [92] **X. H. Zhang, L. Calvez, V. Seznec, H. L. Ma, S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel and J. Lucas**, Infrared transmitting glasses and glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2411.
- [93] **S. Zhu, H. Ma, L. Calvez, X. Zhang, J. Lucas, J.-L. Adam, H. Shang and T. Rouxel**, Optical and mechanical properties of far infrared transmitting glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1298.
- [94] **S. Z. Zhu, H. L. Ma, M. Matecki, X. H. Zhang, J. L. Adam and J. Lucas**, Controlled crystallization of $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glass for fabricating infrared transmitting glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 3309.
- [95] **M. Hongli, L. Calvez, B. Bureau, M. Le Floch, X. Zhang and L. Jacques**, Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 968.
- [96] **L. Calvez, H. L. Ma, J. Lucas and X. H. Zhang**, Preparation and properties of glasses and glass ceramics based on $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ and halides. *Phys. Chem. Glasses* 47 (2006) 145.
- [97] **L. Calvez, H. L. Ma, J. Lucas, P. Glouannec and X. H. Zhang**, Thermal analysis of RbI crystallization in the $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-RbI}$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4702.

- [98] **L. Calvez, H. L. Ma, J. Lucas and X. H. Zhang**, Glasses and glass-ceramics based on $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ and halides for far infrared transmission. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1123.
- [99] **L. Calvez, H. L. Ma, J. Lucas and X. H. Zhang**, Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR. *Advanced Materials* 19 (2007) 129.
- [100] **L. Calvez, P. Lucas, M. Rozé, H. L. Ma, J. Lucas and X. H. Zhang**, Influence of gallium and alkali halide addition on the optical and thermo-mechanical properties of $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ glass. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 89 (2007) 183.
- [101] **F. Xia, X. Zhang, J. Ren, G. Chen, H. Ma and J. L. Adam**, Glass Formation and Crystallization Behavior of a Novel $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ Chalcogenide Glass System. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 2154.
- [102] **H. Wang, X. Zhang, G. Yang, Y. Xu, H. Ma, J. L. Adam, Z. a. Gu and G. Chen**, Micro-crystallization of the infrared transmitting chalcogenide glass in $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-PbSe}$ system. *Ceramics International* In Press, Corrected Proof 2655.
- [103] **G. Yang, X. Zhang, J. Ren, Y. Yunxia, G. Chen, H. Ma and J. L. Adam**, Glass Formation and Properties of Chalcogenides in a $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-PbSe}$ System. *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 1500.
- [104] **F. Xia, S. Baccaro, W. Wang, L. Pilloni, X. Zhang, H. Zeng and G. Chen**, Nanophase separation and effects on properties of Ge-As-Se chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1137.
- [105] **D. Zhao, X. Zhang, H. Wang, H. Zeng, H. Ma, J. L. Adam and G. Chen**, Thermal properties of chalcogenide glasses in the $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-CdSe}$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1281.
- [106] **D. Zhao, X. H. Zhang, F. Xia, H. Wang, H. L. Ma, J. L. Adam and G. Chen**, Nonisothermal study on crystallization kinetics of $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-CdSe}$ chalcogenide glasses by differential scanning calorimeter. *Journal of Crystal Growth* 285 (2005) 228.
- [107] **V. Seznec**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2006).
- [108] **V. Seznec, H. Ma, X. Zhang, V. Nazabal, J.-L. Adam, X. S. Qiao and X. P. Fan**, Spectroscopic properties of Er^{3+} doped chalco-halide glass ceramics, *Optical Components and Materials III*, SPIE, San Jose, CA, USA (2006).
- [109] **H. Takebe, T. Murakami, M. Kuwabara and D. W. Hewak**, Preparation and properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glass-ceramics for IR materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2425.
- [110] **C. Quémard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthélémy and J. Lucas**, Chalcogenide glasses with high non linear optical properties for telecommunications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 1435.
- [111] **F. Smektala, C. Quemard, V. Couderc and A. Barthélémy**, Non-linear optical properties of chalcogenide glasses measured by Z-scan. *Journal of Non-Crystalline Solids* 274 (2000) 232.
- [112] **J. Troles, F. Smektala, G. Boudebs and A. Monteil**, Third order nonlinear optical characterization of new chalcohalogenide glasses containing lead iodine. *Optical Materials* 22 (2003) 335.
- [113] **J. Troles, F. Smektala, G. Boudebs, A. Monteil, B. Bureau and J. Lucas**, Chalcogenide glasses as solid state optical limiters at $1.064\text{ }\mu\text{m}$. *Optical Materials* 25 (2004) 231.
- [114] **M. Guignard, V. Nazabal, X.-H. Zhang, F. Smektala, A. Moreac, S. Pechev, H. Zeghlache, A. Kudlinski, G. Martinelli and Y. Quiquempois**, Crystalline phase responsible for the permanent second-harmonic generation in chalcogenide glass-ceramics. *Optical Materials* 30 (2007) 338.

- [115] **M. N. Guignard, V.; Ma, H.L.; Zhang, X.H.; Zeghlache, H.; Martinelli, G.; Quiquempois, Y.; Smektala, F.**, Chalcogenide glass-ceramics for second harmonic generation. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B* 48 (2007).
- [116] **G. Dong, H. Tao, X. Xiao, C. Lin, H. Guo and X. Zhao**, Second harmonic generation in transparent microcrystalline α -CdGa₂S₄-containing chalcogenide glass ceramics. *Optics Communications* 274 (2007) 466.
- [117] **J. Labeguerie, G. Dantelle, P. Gredin and M. Mortier**, Luminescence properties of PbF₂:Yb-Er nanoparticles synthesized by two different original routes. *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008) 563.
- [118] **S. Gu, Z. Ma, H. Tao, C. Lin, H. Hu, X. Zhao and Y. Gong**, Second-harmonic generation in the thermal/electrical poling (100-x)GeS₂·x(0.5Ga₂S₃·0.5CdS) chalcogenide glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 97.
- [119] **H. Tao, C. Lin, S. Gu, C. Jing and X. Zhao**, Optical second-order nonlinearity of the infrared transmitting 82GeS₂ - 18CdGa₂S₄ nanocrystallized chalcogenide glass. *Applied Physics Letters* 91 (2007) 011904.
- [120] **Y. S. Tver'yanovich, D. S. Kim, A. N. Rusnak, E. Y. Turkina and A. A. Korzinin**, Formation of CuCr₂Se₄ ferromagnetic spinel microcrystals in a chalcogenide glass matrix. *Glass Physics and Chemistry* 31 (2005) 168.

Verres dans les systèmes
 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ (M : K, Rb, Cs)

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 1. Introduction | 34 |
| 2. Verres dans les systèmes $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ (M : alcalin) | 34 |
| 2.1. Historique..... | 34 |
| 2.2. Les domaines vitreux | 35 |
| 2.3. Synthèse des verres | 36 |
| 2.4. Propriétés physiques | 38 |
| 2.4.1 En fonction de d'alcalin | 38 |
| 2.4.2 Masse volumique | 40 |
| 2.4.3 Analyse thermique (DSC) | 40 |
| 2.4.4 Coefficient de dilatation thermique (TMA) | 41 |
| 2.5. Propriétés optiques..... | 43 |
| 2.5.1 Bandgap optique (λ_0)..... | 43 |
| 2.5.2 Absorption multiphonon | 47 |
| 2.5.3 Absorptions extrinsèques | 49 |
| 2.6. Durabilité chimique | 49 |
| 2.7. Conclusion | 50 |
| 3. Etude des verres dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$..... | 51 |
| 3.1. Compositions étudiées | 51 |
| 3.2. Analyse thermique | 52 |
| 3.3. Transmission optique | 54 |
| 3.4. Indice de réfraction linéaire | 55 |
| 3.5. Durabilité chimique | 58 |
| 4. Conclusion..... | 61 |
| 5. Références | 62 |

1. Introduction

Parmi les verres de chalcogénures (S, Se et Te), ce sont les verres à base de soufre qui présentent la plus large transparence dans le domaine visible du spectre électromagnétique (400-750 nm). Des différents systèmes vitreux à base de sulfures (à base de Ge, As, Ga, Sb, In...), les verres présentant généralement la transparence la plus étendue dans le visible, c'est – à – dire possédant les plus hautes valeurs de bande interdite (bandgap), sont à base de sulfure de germanium ($\text{Ge}_x\text{S}_{100-x}$) et surtout de sulfures de germanium et de gallium ($\text{Ga}_x\text{Ge}_y\text{S}_{100-x-y}$).

L'un des principaux objectifs de ces travaux de thèse consiste à préparer des verres et vitrocéramiques de chalcogénures avec une transparence étendue aux courtes longueurs d'onde, ceci pour des applications aussi bien pour l'optique passive que pour l'optique active. L'addition d'éléments très électronégatifs tels que les halogènes dans les verres de sulfures (constitués de liaisons à caractère covalent) permet d'augmenter la largeur de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction en diminuant la délocalisation des électrons non liants des atomes de soufre. En augmentant ainsi la valeur du bandgap, on obtient un matériau avec une plus grande transparence aux courtes longueurs d'onde. De plus si l'anion électronégatif incorporé est suffisamment lourd, la transparence dans l'infrarouge du matériau ne sera pas affectée.

Nous étudierons dans ce chapitre l'effet de l'addition de différents halogénures d'alcalins au système pseudo – binaire $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ avec pour objectif final le choix du système d'étude dans lequel nous pourrions préparer des verres stables possédant la plus large transparence dans le domaine visible.

2. Verres dans les systèmes $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ (M : alcalin)

2.1. Historique

En 1960, Flaschen et al. publièrent la première synthèse de verres de chalo-halogénures [1]. Plus de 20 ans après, de nombreux autres systèmes vitreux tels que Ge-Ch-X , As-Ch-X , M-Ch-X (Ch = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I ; M = Sb, Si, Cs, Al, Ga) sont découverts [2-4]. Toujours dans les années 80, ce sont les verres TeX , développés au laboratoire Verres et Céramiques par Zhang et al. [5] qui sont découverts. En 1992, Fuxi reporta dans une revue la formation de verres dans de nombreux systèmes mixtes de chalcogénures et d'halogénures [6].

Ce furent Tver'yanovich et al. qui, les premiers, décrivent la formation de verres de chalo-halogénures pour des systèmes contenant du gallium [7, 8]. Ils étudièrent notamment les modifications structurales ainsi que la conductivité ionique des verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ en y incorporant différents halogénures (et principalement des chlorures) de métaux (alcalins et quelques métaux de transition) [9-11]. Ils observèrent que les halogénures de métaux, lorsqu'ils sont incorporés au système ternaire Ga-Ge-S, agissent comme un modificateur de réseau [8], et que l'addition de gros cations

métalliques, tels que le césium, ouvrait les chaînes de tétraèdres constituant le réseau vitreux et facilitait la formation du verre. En effet, l'halogène, qui est un atome non pontant, prend la fonction d'atome terminal en rompant les liaisons métal-soufre-métal afin de former des complexes anioniques métal- Cl^- .

De la même manière que pour les systèmes étudiés par Tver'yanovich et al., une meilleure aptitude à vitrifier des verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, également très étudié dans le domaine des verres de sulfures, fut observée après ajout de CsCl [12]. Ce phénomène fut notamment expliqué par la formation du complexe anionique $[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]^-$ [10].

2.2. Les domaines vitreux

Notre objectif est la préparation d'un verre stable avec une transparence étendue dans l'infrarouge ainsi qu'aux courtes longueurs d'onde. La transmission aux courtes longueurs d'onde dépend du bandgap, l'augmentation de la valeur de ce dernier sera donc gouvernée par le choix de l'halogène incorporé aux verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$.

L'électronégativité, selon Pauling, des halogènes est la suivante :

$$\text{F}^- (3,98) > \text{Cl}^- (3,16) > \text{Br}^- (2,96) > \text{I}^- (2,66)$$

L'utilisation du fluor, plus léger que les autres constituants du verre, conduira à une coupure multiphonon déplacée vers les courtes longueurs d'onde, c'est – à – dire à une transparence réduite dans l'infrarouge. L'iode, bien que facilement incorporable dans les verres de chalcogénures [13], présente une électronégativité trop faible pour augmenter significativement la valeur du bandgap, comme il a été observé dans les travaux de Griscom [14]. Le chlore et le brome sont donc les meilleurs candidats pour élargir la fenêtre de transmission des verres dans le domaine du visible.

Tver'yanovich et al. ont montré que la formation du complexe anionique favorise la formation vitreuse [10]. Ce dernier observa également que la stabilité de ce complexe dépendait directement de la polarisabilité du cation, c'est-à-dire de son aptitude à se déformer sous l'influence du champ électrique dû à son entourage. Parmi les métaux alcalins, les petits ions (Li^+ ou Na^+) sont faiblement polarisants et dits durs par opposition aux gros ions Rb^+ ou Cs^+ qui sont eux définis comme mous et très polarisables. Le complexe anionique sera donc d'autant plus stable que le cation auquel il est lié sera polarisable. Le choix du cation métallique revêt donc une importance toute particulière. En effet, l'halogénure sélectionné, qu'il soit un halogénure d'alcalin (Li, Na, K, Rb, Cs), d'alcalino-terreux (Ba), d'un métal de transition (Cd, Mn [15]) ou d'un métal lourd (Pb [16]), sera plus ou moins facilement incorporé dans la matrice vitreuse $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$. J. Le Person s'est ainsi intéressée dans ses travaux de doctorat [17] aux systèmes $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-BaCl}_2$ et $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CdCl}_2$. Toutefois, aucun des systèmes d'halogéno-sulfures étudiés jusqu'à présent ne présente de domaine de formation vitreuse aussi large que ceux observés lorsque le cation métallique est un alcalin, plus particulièrement le césium ou le rubidium. Ce large domaine de formation vitreuse est, pour notre étude, un facteur

déterminant pour deux raisons : il offre un vaste choix de compositions possibles et il permet surtout de pouvoir insérer une grande quantité de chlore ou de brome au verre, paramètre essentiel à l'élargissement du bandgap optique. Notre choix s'est donc porté sur les halogénures d'alcalins et plus particulièrement les chlorures d'alcalins, le chlore étant légèrement plus électronégatif que le brome.

Les domaines vitreux des systèmes $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ avec M = Li, Na, K, Rb et Cs sont représentés sur la figure 1. Les rayons ioniques des métaux alcalins sont les suivants :

$$r(\text{Cs}^+) = 1,74 \text{ \AA} > r(\text{Rb}^+) = 1,61 \text{ \AA} > r(\text{K}^+) = 1,51 \text{ \AA} > r(\text{Na}^+) = 1,02 \text{ \AA} > r(\text{Li}^+) = 0,76 \text{ \AA}$$

(pour rappel: $1 \text{ \AA} = 10^2 \text{ pm}$)

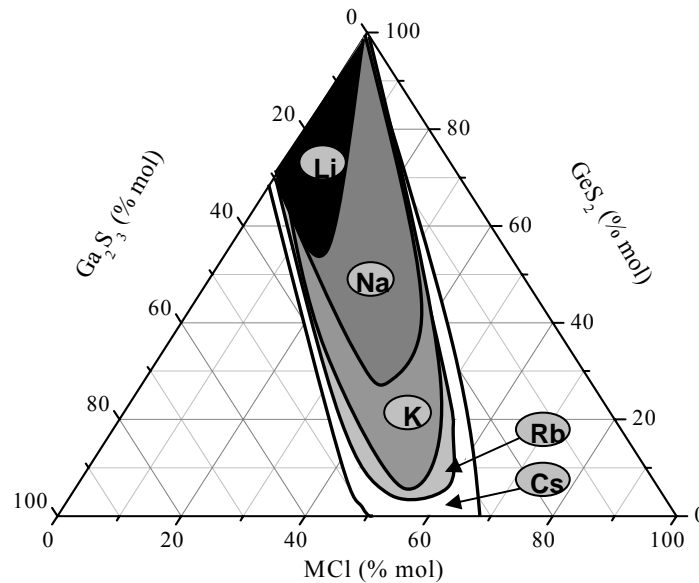


Figure 1 : Diagramme pseudo ternaire $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ et domaines vitreux en fonction de l'alcalin M : Li, Na, K, Rb, Cs.

On observe sur le diagramme de la figure 1 une réelle dépendance entre la taille du domaine vitreux, c'est – à – dire la quantité maximale de chlorure MCl pouvant être introduite dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, et le rayon du cation M^+ , dont la stabilité du complexe anionique est directement fonction [8, 18].

2.3. Synthèse des verres

La synthèse des verres de chalcogénures est réalisée dans un montage en silice pompé sous vide. Ceci pour deux principales raisons :

- éviter toute contamination des produits de départ notamment par l'oxygène et l'eau.
- conserver la stoechiométrie désirée en évitant toute perte due aux fortes tensions de vapeurs des chalcogénures lorsqu'ils sont portés à la fusion.

Les produits de départ, dont la pureté et l'origine sont reportés dans le tableau 1, sont pesés avec précision (à 2 mg près) afin de préparer un barreau de verre de l'ordre de 10g puis insérés dans le

montage de silice tel qu'il est représenté figure 2. Le diamètre interne du tube réactionnel est de 10 mm. Celui – ci est alors pompé sous vide primaire (10^{-3} mbar).

| Eléments | Fournisseur | Pureté |
|-------------------|-------------|----------|
| Ga | Cerac | 99,999 % |
| Ge | Umicore | 99,999 % |
| S | Strem | 99,999 % |
| MCl | Strem | 99,9 % |
| M : Na, K, Rb, Cs | | |

Tableau 1 : Caractéristiques des produits de départ.

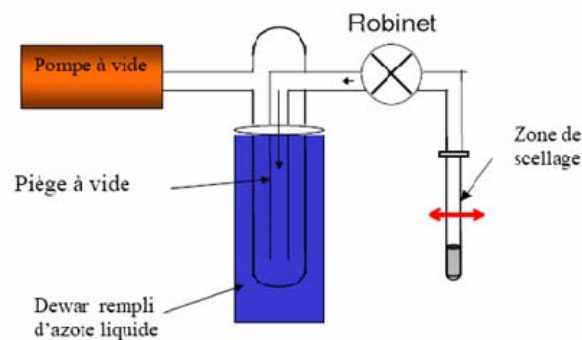


Figure 2 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse des verres.

Une fois l'ampoule de synthèse scellée sous vide primaire, elle est introduite dans un four tubulaire basculant. Les éléments de départ sont alors portés à la fusion en appliquant la loi de chauffe suivante :

- montée jusqu'à 300°C à $5^\circ\text{C}/\text{min}$,
- palier isotherme de 60 min à 300°C ,
- montée à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $850 - 900^\circ\text{C}$,
- homogénéisation du bain fondu durant 6 à 10h.

Le verre est alors trempé en position verticale dans l'eau à température ambiante pendant quelques secondes avant d'être mis au recuit à $T = T_g - 20/30^\circ\text{C}$. On obtient alors un barreau de verre de 10 mm de diamètre pour une longueur de 5-6 cm environ.

Le barreau est ensuite découpé en disques à l'aide d'une scie à fil diamanté puis poli avec des disques abrasifs de carbure de silicium. Une photographie d'un barreau de verre $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ et deux disques polis de ce même barreau est présentée sur la figure 3.

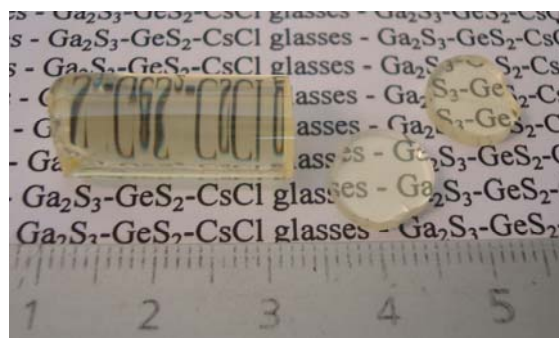


Figure 3 : Photographie d'un barreau et de 2 disques polis d'un verre $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

Contrôle de l'homogénéité

Un critère important de la synthèse de verres pour l'optique est l'homogénéité du verre en lui-même. On entend par homogénéité la présence d'inclusions, d'infondus, de fissures ou encore de « sirops » correspondant à des fluctuations de densité dans le matériau. Pour les verres opaques dans le visible, comme les verres à base de sélénures ou de tellures, le contrôle de l'homogénéité nécessite la mise en œuvre d'un montage optique équipé d'une source et d'une caméra infrarouge [19]. La figure 4 présente deux visualisations obtenues à partir de ce montage. Les verres à base de sulfures sont quant à eux partiellement transparents dans le visible. Il est donc aisé de contrôler à l'œil nu l'homogénéité d'un verre une fois celui-ci découpé et poli.

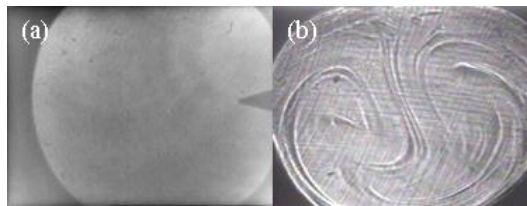


Figure 4 : Visualisation à 1,55 μm de deux verres (a) homogène et (b) inhomogène, d'après [19].

2.4. Propriétés physiques

2.4.1 En fonction de d'alcalin

Les propriétés essentielles caractérisant un verre pour l'optique sont sa température de transition vitreuse T_g , sa température de début de cristallisation T_x , ainsi que son domaine de transparence. Celles-ci vont dépendre du système et de la composition vitreuse préparée, mais également de son histoire thermique.

Afin de mieux connaître l'influence sur les principales caractéristiques du verre de l'ajout de grandes quantités de différents chlorures d'alcalins MCl, nous nous sommes intéressés à trois compositions vitreuses contenant 25, 45 et 50 % mol de MCl. Des verres homogènes ont été obtenus pour ces trois compositions à partir du potassium K, du rubidium Rb et du césium. Pour le sodium Na, seule la composition à 25 % mol de NaCl a formé du verre.

Les températures caractéristiques des verres obtenus ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle (DSC), dont le principe est décrit au paragraphe 2.4.3. Leur masse volumique (méthode décrite au paragraphe 2.4.2) ainsi que leur coefficient de dilatation thermique (principe décrit au paragraphe 2.4.4) ont également été mesurés. Les résultats obtenus en fonction de l'alcalin et de la composition sont présentés dans le tableau 2.

| Compositions | | | | T_g (°C) ± 2 °C | T_x (°C) ± 2 °C | $\alpha \cdot 10^{-6}$ (K ⁻¹) $\pm 0,2$ K ⁻¹ | ρ (g/cm ³) $\pm 0,002$ |
|-------------------------|----------------|-----|----|-----------------------------|-----------------------------|---|---|
| Ga_2S_3 | GeS_2 | MCl | M | | | | |
| 25 | 50 | 25 | Na | 330 | / | / | / |
| | | | K | 335 | / | 19,4 | 2,789 |
| | | | Rb | 334 | / | 20,6 | 2,904 |
| | | | Cs | 343 | / | 22,9 | 3,049 |
| 35 | 20 | 45 | K | 302 | / | 20,8 | 2,683 |
| | | | Rb | 300 | 433 | 22,9 | 2,944 |
| | | | Cs | 311 | 442 | 25,6 | 3,150 |
| 25 | 25 | 50 | K | 255 | / | 23,2 | 2,605 |
| | | | Rb | 252 | / | 27,3 | 2,895 |
| | | | Cs | 258 | / | 29,6 | 3,175 |

Tableau 2 : Principales caractéristiques de 3 compositions vitreuses du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ avec différents métaux alcalins.

Notons que, en accord avec les domaines vitreux présentés sur la figure 1, le sodium et le lithium ne peuvent être incorporés à ces verres à plus de 40 % mol sous forme d'halogénures.

On observe, quelque soit la quantité de chlorure d'alcalin inséré, un coefficient de dilatation thermique ainsi qu'une masse volumique augmentant avec la masse de l'alcalin. Ceci est en accord avec la masse volumique des chlorures d'alcalins, croissante du KCl ($\rho_{\text{KCl}} = 1,988 \text{ g/cm}^3$) au CsCl ($\rho_{\text{CsCl}} = 3,988 \text{ g/cm}^3$). Les verres à base de césium sont ainsi les plus denses. Ils présentent de plus les coefficients de dilatation thermique les plus hauts. Le coefficient de dilatation du verre contenant 50 %mol de CsCl est de $29,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ce qui est relativement élevé en comparaison aux valeurs généralement observées pour les verres de chalcogénures : $\sim 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ou encore $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le verre de chalcogénures commercialisé GASIR® [20], $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la silice vitreuse [21], qui est l'un des matériaux présentant le plus bas coefficient de dilatation thermique. Quelque soit la composition, on observe un coefficient de dilatation thermique plus élevé pour les verres au césium, ceci peut s'expliquer par la taille du cation : le césium possède un rayon ionique supérieur à celui du potassium et du rubidium, son incorporation dans la matrice affaiblit donc un peu plus les forces de liaison du réseau que les alcalins plus petits.

Les températures de transition vitreuse T_g ainsi que les longueurs d'onde de coupure bandgap λ_0 ne présentent pas de différence significative selon l'alcalin choisi. Toutefois pour chacune des compositions, ce sont les verres contenant du césium qui présentent les T_g les plus élevées et les λ_0 les plus bas, c'est-à-dire les bandes interdites optiques les plus larges.

2.4.2 Masse volumique

La masse volumique ρ des verres a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant, ici, de l'eau distillée. Cette méthode consiste à peser l'échantillon dans l'air (m_{air}) puis dans le solvant (m_{eau}) de masse volumique connue (ρ_{eau}). La masse volumique du matériau est alors calculée comme suit :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \times \rho_{\text{eau}} \quad (\text{Équation 1})$$

La balance utilisée pour ces mesures est une Metler Toledo XS64, permettant de mesurer les masses volumiques à $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$.

2.4.3 Analyse thermique (DSC)

L'analyse thermique est une technique qui permet de connaître le comportement d'un matériau en fonction de la température. Elle met en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température et permet de déterminer la valeur de ces températures de changement d'état. En effet, les transformations subies par le matériau s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. On dit alors que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. L'analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations de flux thermique de l'échantillon.

Pour ces mesures a été utilisé la DSC ou Calorimétrie Différentielle à Balayage : DSC 2910 (TA Instruments). Le principe expérimental est le suivant : les échantillons vitreux massifs (masse comprise entre 5 et 15 mg) sont placés dans une capsule en aluminium scellée mécaniquement, puis introduits dans la cellule de mesure et chauffés à une vitesse de montée en température régulière ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 550°C). On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon.

Le thermogramme obtenu pour le verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{35} (\text{GeS}_2)_{20} \text{CsCl}_{45}$ est représenté sur la figure 5.

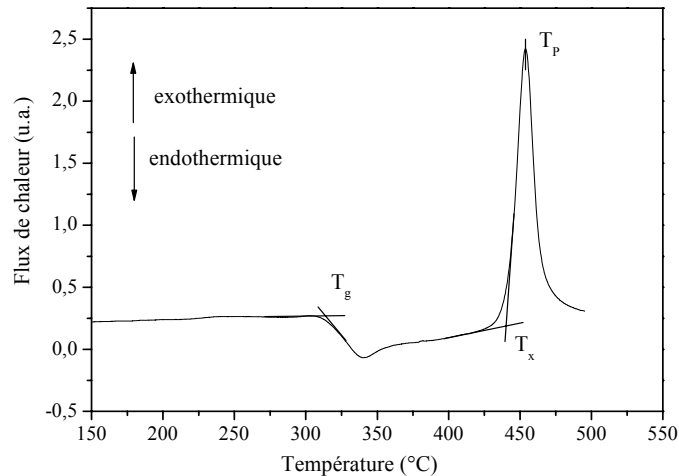


Figure 5 : Courbe DSC du verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{35} (\text{GeS}_2)_{20} \text{CsCl}_{45}$.

Les températures caractéristiques d'un verre, à savoir la température de transition vitreuse T_g , la température de début de cristallisation T_x , la température de pic de cristallisation T_p ainsi que la température de fusion T_F , sont déterminées par l'analyse du thermogramme obtenu.

L'examen de ces températures permet d'évaluer la stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation. Le critère dit critère de Hruby permet de quantifier ce comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante [22] :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_F - T_x} \quad (\text{Équation 2})$$

Plus H_r est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation. Cependant, il est parfois difficile de mesurer la température de fusion. Dans notre cas, les mesures sont réalisées jusqu'à 450-550°C maximum en raison des vapeurs dégagées à plus haute température, pouvant endommager la cellule de mesure. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à la température de fusion T_F comme il est observé sur la figure 5. On utilise alors un critère simplifié pour estimer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (\text{Équation 3})$$

Un verre ayant un ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage).

Les températures de transition vitreuse T_g des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ préparés sont reportées dans le tableau 2. Ces valeurs sont mesurées à $\pm 2^\circ\text{C}$.

2.4.4 Coefficient de dilatation thermique (TMA)

Le coefficient de dilatation thermique α quantifie la dilatation que subit un matériau pour une gamme de température donnée. Il permet de plus d'évaluer la résistance d'un matériau aux chocs thermiques à partir du rapport coefficient de dilatation thermique/conductivité thermique du matériau. Ainsi plus α est faible, plus grande est sa résistance aux chocs thermiques.

Ce coefficient de dilatation est déterminé par analyse thermomécanique, à l'aide d'un appareil TMA2940 (TA Instruments) mesurant la variation de dimension d'un échantillon, sous une contrainte négligeable, en fonction de la température ou du temps.

Une courbe TMA typique d'une résine époxy renforcée de fibre de verre montre les principaux effets observables, comme l'illustre la figure 6. En plus de la température de transition vitreuse, déterminée par le point d'intersection des tangentes (en 2 sur le graphe), le coefficient de dilatation moyen est évalué selon la formule :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{\Delta T} \cdot \frac{1}{L_0} \quad (\text{Équation 4})$$

Avec α : coefficient de dilatation thermique
 ΔL : variation de longueur de l'échantillon
 ΔT : variation de température
 L_0 : longueur initiale de l'échantillon

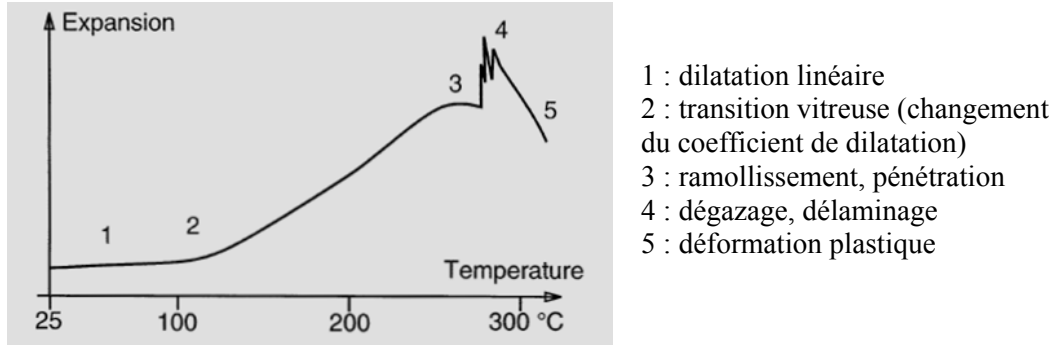


Figure 6 : Courbe TMA typique d'une résine époxy renforcée de fibre de verre.

Les échantillons à analyser sont mis sous la forme d'un disque à deux faces parallèles polies, d'épaisseur comprise entre 4 et 6 mm. Il subit alors une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T \sim T_g - 20^\circ\text{C}$, sous atmosphère inerte.

Le coefficient de dilatation α est alors calculé dans l'intervalle $100\text{-}250^\circ\text{C}$, comme le montre la courbe obtenue pour le verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25}(\text{GeS}_2)_{50}\text{CsCl}_{25}$, figure 7, pour lequel une valeur de $\alpha = 22,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a été mesurée. Cet intervalle correspond à la région 1 sur la figure 6, tous les verres étudiés dans ces travaux de thèse ont une température de transition vitreuse supérieure à 260°C . Les résultats sont obtenus avec une reproductibilité de $\pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

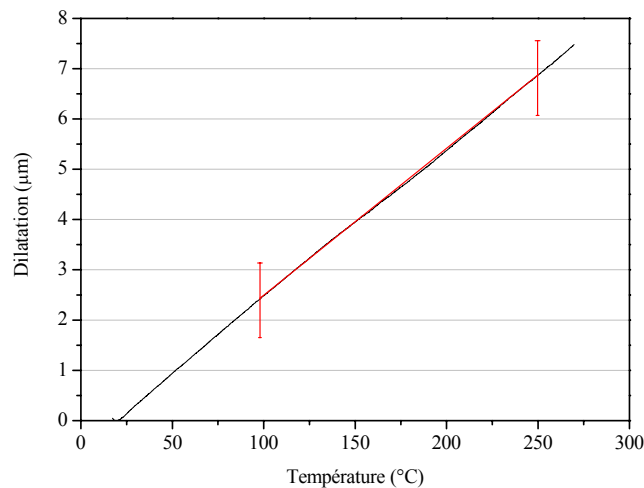


Figure 7 : Graphe TMA du verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25}(\text{GeS}_2)_{50}\text{CsCl}_{25}$, $\alpha_{\text{mesuré}} = 22,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

2.5. Propriétés optiques

La fenêtre de transmission ou transparence d'un verre est délimitée par deux frontières dans le spectre électromagnétique. La frontière bandgap, aux courtes longueurs d'onde, correspond à l'absorption de la lumière par des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau. La frontière multiphonon, aux grandes longueurs d'onde, est due aux vibrations des liaisons chimiques et à leurs harmoniques. Ces deux types d'absorption sont dits intrinsèques au matériau, ils dépendent en effet directement des éléments chimiques le constituant.

La figure 8 présente les spectres de transmission schématisés des trois grandes familles de verre, à savoir les verres d'oxydes, tels que la silice vitreuse, les verres d'halogénures, principalement constitués des verres de fluorures, et les verres de chalcogénures.

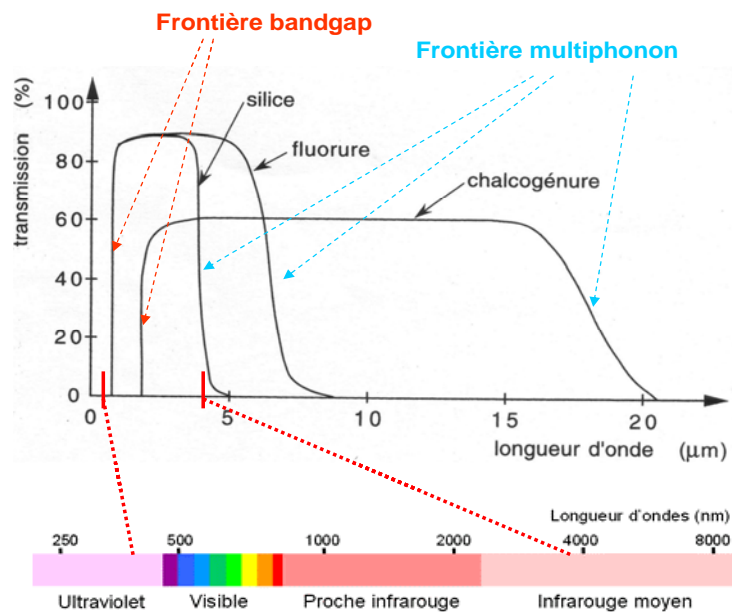


Figure 8 : Spectres de transmission des 3 principales familles de verres : oxydes, halogénures et chalcogénures.

2.5.1 Bandgap optique (λ_0)

La coupure aux courtes longueurs d'onde ou bandgap optique est généralement située dans le domaine UV-Visible, elle est due à des transitions d'ordre électronique de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond à l'écart (gap) d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour de plus courtes longueurs d'onde, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes, et le verre n'est plus transparent.

A la différence des structures cristallines, il existe dans les verres des états électroniques supplémentaires au voisinage direct des bandes de valence et de conduction. Ils sont dus au désordre

structural caractéristique de l'état amorphe. Ces états localisés s'ajoutent donc aux états étendus dans le phénomène d'absorption électronique. La figure 9 représente schématiquement la structure électronique d'un composé amorphe [23].

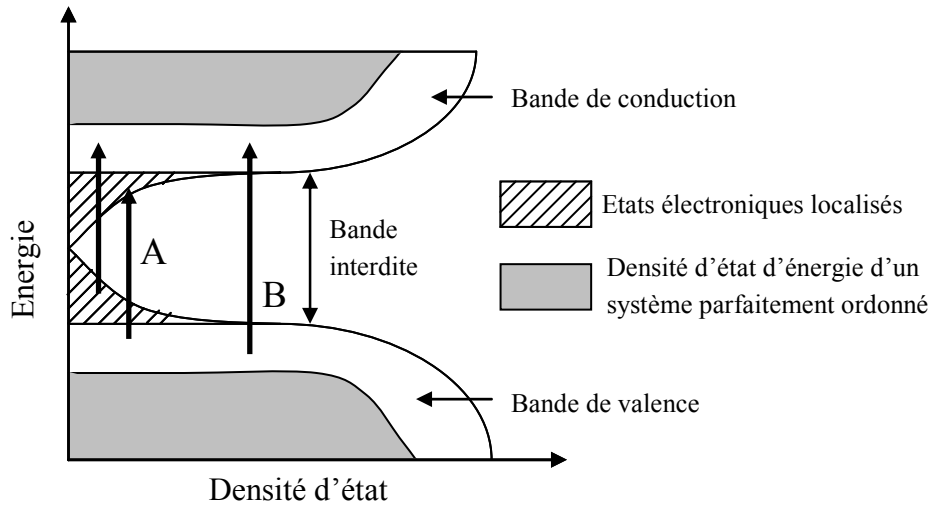


Figure 9 : Représentation schématique de la structure électronique d'un composé amorphe.

Dans les composés amorphes, l'absorption électronique peut être séparée en deux régions : la « région de Tauc » et celle « d'Urbach »[23].

Dans la « région d'Urbach », le spectre d'absorption $\alpha(E)$ est une fonction exponentielle de la forme :

$$\alpha(E) \propto \exp(E/E_U) \quad (\text{Équation 5})$$

Où E_U est l'énergie d'Urbach et E l'énergie des photons incidents. Dans cette région ont lieu les transitions électroniques entre la « queue » d'une bande, terme employé pour signifier les états électroniques localisés, et un état étendu. Ces transitions sont représentés par les flèches A sur la figure 7. Cette absorption connue sous le nom de queue d'Urbach dépend de la température.

Dans la « région de Tauc », les états électroniques localisés n'interviennent pas dans le phénomène d'absorption, les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction, schématisées par la flèche B, sont semblables à celles observées dans un cristal idéal. Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ est alors donné par l'équation de Tauc :

$$\alpha(E) \propto \frac{1}{E} (E - E_o)^2 \quad (\text{Équation 6})$$

Où E_o est l'énergie du gap optique et E l'énergie des photons incidents. Ces transitions correspondent donc à l'absorption de photons d'énergie supérieure (longueur d'onde inférieure) par comparaison à la

situation précédente. Les grandeurs E_U et E_O peuvent être utilisées pour décrire le désordre local dans un verre [23].

Un critère simple et souvent utilisé pour estimer cette longueur d'onde de coupure est de considérer que le matériau n'est plus transparent lorsque le coefficient d'absorption linéaire α atteint 10 cm^{-1} [24]. La technique consiste alors à mesurer l'intensité du rayonnement transmis par le matériau à une longueur d'onde donnée. On applique alors la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (\text{Équation 7})$$

Avec α : coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})

I_0 : intensité du rayonnement incident à une longueur d'onde donnée

I : intensité du rayonnement transmis

x : épaisseur de matériau traversé

On obtient :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (\text{Équation 8})$$

Ceci permet finalement d'estimer le bandgap optique λ_0 (nm) des verres.

Pour déterminer la valeur de l'énergie du bandgap, il suffit d'appliquer la relation de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Équation 9})$$

Avec E : énergie de la radiation électromagnétique exprimée en joules.

h : constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$).

c : vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

λ : longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètres.

En convertissant l'énergie de Joules en électron-volts avec $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, on obtient alors :

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1241,25}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{Équation 10})$$

Les mesures dans le domaine UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 5 de chez Varian opérant entre 200 nm et 3000 nm. A partir des spectres de transmission mesurés et de l'équation 8, on obtient la longueur d'onde de coupure λ_0 (pour $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$). La grandeur équivalente en énergie (eV) est calculée en utilisant l'équation 10.

Les spectres de transmission dans le visible de différents verres des systèmes Ga₂S₃-GeS₂-MCl avec M : K et Cs, sont représentés sur la figure 10.

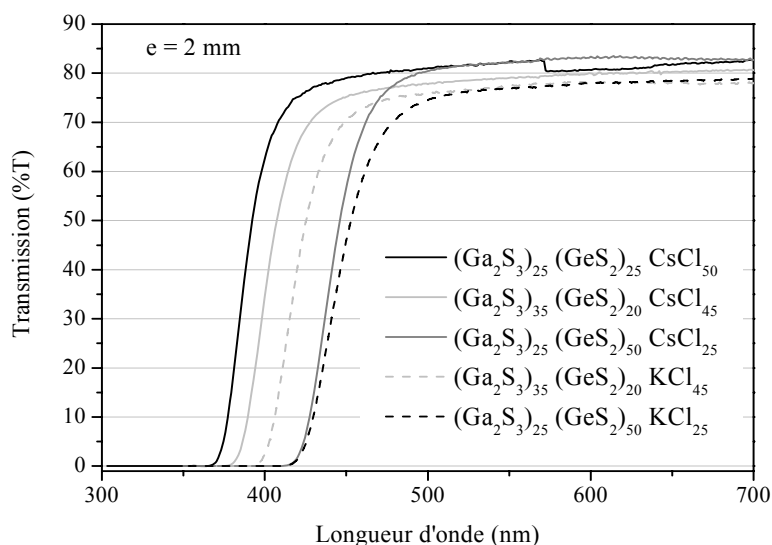


Figure 10 : Spectres de transmission dans le visible de différents verres Ga_2S_3 - GeS_2 - MCl (M : Cs, K).

Les grandeurs λ_0 et E_g obtenues à partir des spectres sont reportées dans le tableau 3. Des valeurs relevées dans la littérature pour d'autres verres sont données à titre comparatif.

| Compositions | | | | Bandgap optique | |
|--|----------------|-----|----|---------------------|---------------|
| | | | | λ_0 (nm) | E_g (eV) |
| Ga_2S_3 | GeS_2 | MCl | M | | |
| 25 | 50 | 25 | K | 423 | 2,93 |
| | | | Rb | 429 | |
| | | | Cs | 422 | 2,94 |
| 35 | 20 | 45 | K | 399 | 3,11 |
| | | | Rb | 398 | |
| | | | Cs | 383 | 3,24 |
| 25 | 25 | 50 | K | 385 | |
| | | | Rb | 386 | |
| | | | Cs | 373 | 3,33 |
| As_2S_3 [25] | | | | 604 | 2,05 |
| $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2S2G) [26] | | | | 584 | 2,12 |
| $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{S}_{70}$ [27] | | | | 521 | 2,38 |
| GeSe_4 [25] | | | | 746 | 1,66 |
| Silice vitreuse | | | | 185 | 6,71 |

Tableau 3 : Longueur d'onde de coupure λ_0 et valeur du bandgap optique associé E_g pour différents verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ et d'autres verres à titre comparatif.

L'ajout de 45 %mol ou plus de chlorures d'alcalin aux verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ conduit à un déplacement de la coupure aux courtes longueurs d'onde. Comme le montrent les valeurs reportées dans le tableau 2, page 42, ainsi que celles reportées dans le tableau 3, le bandgap optique des verres riches en MCl est déplacé dans le proche ultraviolet, conduisant à des verres totalement transparents pour l'œil humain. Une photographie d'un barreau du verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} - (\text{GeS}_2)_{50} - \text{CsCl}_{50}$ est représentée figure 11.



Figure 11 : Photographie d'un barreau de verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} - (\text{GeS}_2)_{50} - \text{CsCl}_{50}$.

2.5.2 Absorption multiphonon

Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multiphonon est due aux vibrations des liaisons chimiques ou à leurs harmoniques, c'est-à-dire à des énergies qui sont des multiples des énergies de vibration fondamentale de ces liaisons. La longueur d'onde d'absorption d'une liaison s'exprime par:

$$\lambda = 2\pi \cdot c \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (\text{Équation 11})$$

Avec c : vitesse de la lumière dans le vide

μ : masse réduite des vibreurs

(pour un vibreur diatomique de masse m_1 et m_2 , on a $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$)

k : constante de force de la liaison

Les énergies de phonons d'un matériau sont d'autant plus basses que les masses molaires de ses éléments constitutifs sont élevées, déplaçant ainsi la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'onde. Ceci explique la transparence étendue dans l'infrarouge des verres de chalcogénures : selon le chalcogène utilisé, dont la masse atomique est croissante du soufre vers le tellure en passant par le sélénium ($M_S = 32,06$ g/mol, $M_{Se} = 78,96$ g/mol et $M_{Te} = 127,60$ g/mol), la coupure multiphonon aura lieu à plus basse énergie respectivement, étendant la transmission du verre dans l'infrarouge.

Ce phénomène explique également la transparence limitée dans l'infrarouge des verres à base d'oxydes et de fluorures, leurs masses atomiques respectives ($M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{F}} = 19,00$) étant nettement inférieures à celles des éléments chalcogènes.

Les mesures dans le domaine proche et moyen infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Vector 22 opérant entre 2 et 25 μm . Les spectres de transmission des verres de composition $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} (\text{GeS}_2)_{50} \text{MCl}_{25}$ avec différents alcalins (K, Rb, Cs) sont représentés sur la figure 11 (a) tandis que sur la figure (b) sont présentés les spectres de transmission de verres du système $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} (\text{GeS}_2)_{100-x} \text{RbCl}_x$ pour différentes quantités de chlorure de rubidium.

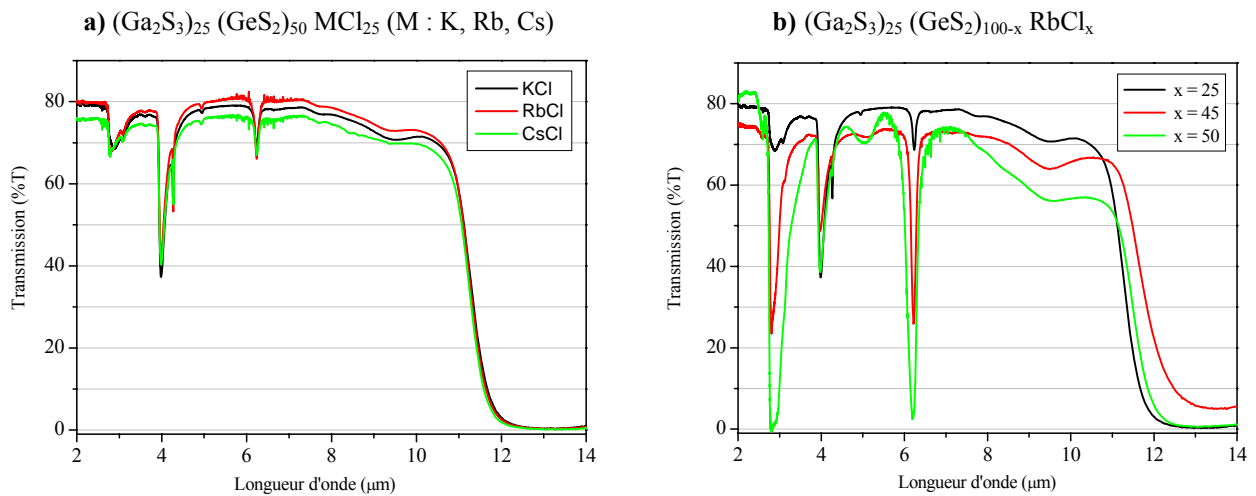


Figure 12 : Spectres de transmission dans le proche et moyen IR de verres $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} (\text{GeS}_2)_{50} \text{MCl}_{25}$ avec différents alcalins: K, Rb, Cs (a), et $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} (\text{GeS}_2)_{100-x} \text{RbCl}_x$ (b).

On observe sur la figure 12 une coupure multiphonon située aux alentours de 11,5 μm ($\sim 870 \text{ cm}^{-1}$) quelque soit la composition vitreuse. Cette limite est principalement due aux seconde et troisième harmoniques de vibration des liaisons Ge-S et Ga-S, qui sont voisines du fait des masses atomiques de Ge et Ga très proches. En effet, le mode de vibration fondamentale (absorption 1-phonon) de ces liaisons est situé aux alentours de 340 cm^{-1} ($\sim 29 \mu\text{m}$).

De plus, comme il peut être observé sur la figure 12 a), cette coupure mutiphonon n'est pas affectée par l'ajout de chlorures d'alcalins. Les masses atomiques du chlore ($M_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g/mol}$) ainsi que des différents métaux alcalins ($M_{\text{K}} = 39,10 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Rb}} = 85,47 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{Cs}} = 132,91 \text{ g/mol}$) sont en effet supérieures à celle du soufre et ne vont donc pas induire de vibration fondamentale à plus haute énergie.

2.5.3 Absorptions extrinsèques

Des bandes d'absorption apparaissent sur la figure 12 (a) et (b) avec pour cette dernière une évolution selon la quantité de RbCl incorporée au verre. Ces absorptions sont dues à des impuretés présentes dans la matrice vitreuse, elles sont dites extrinsèques au matériau. La position ainsi que la nature des principales impuretés rencontrées dans ces verres sont reportées dans le tableau 4.

| Impuretés | Position – λ (μm) |
|----------------------|--|
| OH^- | 2,73 et 2,9 |
| H_2O | 6,3 |
| SH | 3,09 ; 3,64 et 4,0 |
| CO_2 | 4,26 |
| C-S | 4,94 et 7,6 |
| Ge-O | 7,9 |

Tableau 4 : Bandes d'absorption des impuretés présentes dans les verres de sulfures.

On remarque sur la figure 12 (b) que les bandes liées à la présence d'eau grandissent lorsque le verre s'enrichit en chlorures, du fait de la forte hygroscopicité de ces derniers. Notons qu'aucune précaution particulière ou étape de purification n'a été mise en place pour ces synthèses, même si celles-ci sont réalisées à partir d'éléments de départ de haute pureté (paragraphe 2.2). Il sera abordé plus tard quelques techniques et moyens pouvant être mis en œuvre afin de réduire ces absorptions parasites, notamment au niveau du soufre et du chlorure de césium.

2.6. Durabilité chimique

Selon l'alcalin incorporé sous forme de chlorures au système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, que ce soit du potassium, du rubidium ou du césium, peu de différences sont observées sur les propriétés physiques des verres de même composition comme nous avons pu le voir précédemment.

Un des paramètres décisifs qui contribuera au choix du système d'étude est leur résistance chimique ou durabilité. Un regard attentif est notamment à porter sur leur résistance à l'humidité atmosphérique compte tenu de leur forte teneur en chlorures, composés connus pour être hygroscopiques.

De ce point de vue, aucune trace de corrosion de surface n'est observée à l'œil nu pour les verres contenant 25 %mol de chlorures d'alcalin conservés à l'air durant plusieurs jours. En revanche, les verres contenant 45 et 50 %mol ont tendance à se craqueler, s'effriter après plusieurs jours à l'air, voire à éclater dans certains cas. Ce comportement est différent de celui généralement observé dans d'autres verres hygroscopiques, tels que les verres riches en phosphates, pour lesquels la surface devient, trouble et visqueuse lorsqu'ils sont conservés à l'air [28]. Dans notre cas, il semble que l'eau

absorbée génère un stress mécanique en surface, provoquant l'expulsion de petits morceaux de verre et pouvant mener à l'éclatement complet de ce dernier pour les petits échantillons massifs (tels que les disques polis de 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur utilisés pour les caractérisations). Les photographies, figure 13, d'un disque du verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} - (\text{GeS}_2)_{25} - \text{CsCl}_{50}$ après polissage (a) et après conservation durant deux semaines à l'air (b) illustre ce comportement.

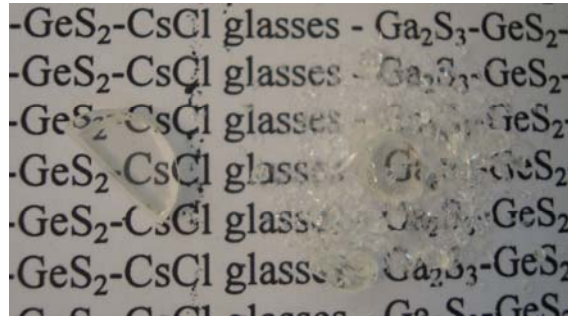


Figure 13 : Disques du verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} - (\text{GeS}_2)_{25} - \text{CsCl}_{50}$ après polissage (a) et après conservation durant 14 jours à l'air (b).

La solubilité des différents chlorures d'alcalins utilisés pour cette première étude, donnée en $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ d'eau, est de : 34,0 pour KCl ; 90,6 pour RbCl et 185,9 pour CsCl [21]. Toutefois, bien qu'ayant la plus haute solubilité dans l'eau des 3 composés sélectionnés, ce sont les verres au CsCl qui ont présenté la meilleure durabilité à durée de conservation égale dans les conditions atmosphériques du laboratoire (sur des disques de mêmes dimensions préparés strictement dans les mêmes conditions).

Pour la suite des manipulations, les disques de verres dont la composition contient plus de 20 % mol de CsCl seront systématiquement découpés et polis en substituant l'eau par de l'éthanol. De plus les échantillons seront conservés en atmosphère sèche en boîte à gants ($< 5 \text{ ppm H}_2\text{O}$). On remarque ainsi au bout de plusieurs mois après la synthèse et mise en forme des échantillons que les disques polis ne présentent qu'une corrosion négligeable, rapidement éliminée par un simple polissage manuel.

2.7. Conclusion

L'étude préliminaire menée sur différents verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-MCl}$ avec M : métal alcalin (K, Rb, Cs) a montré que l'ajout de chlorures d'alcalin en grande quantité à des verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ conduit à l'obtention de verres totalement transparents dans le visible sans altérer la transparence dans l'infrarouge propre aux verres de sulfures (jusqu'à $11,5 \mu\text{m}$). L'ion chlorure Cl^- est en effet le plus électronégatif des halogénures (mis à part l'ion fluorure F^- qui, par sa faible masse atomique, décalerait la coupure multiphonon vers les courtes longueurs d'onde). Il est donc le plus enclin à localiser les électrons non liants des atomes de soufre et donc augmenter la valeur du bandgap optique. Il a également été mis en évidence que l'utilisation du césium Cs comme cation conduit à des verres plus stables et plus résistants par comparaison aux verres contenant du rubidium Rb ou du

potassium K. Nous allons donc à présent porter un intérêt tout particulier au système vitreux $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

3. Etude des verres dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$

3.1. Compositions étudiées

L'effet de l'addition de CsCl au système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ par substitution sur GeS_2 a été étudié dans une première étape. Plusieurs verres ont ainsi été préparés suivant la loi de composition : $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} (\text{GeS}_2)_{75-x} \text{CsCl}_x$ avec $x = 0 ; 10 ; 12,5 ; 25 ; 37,5 ; 42,5 ; 45 ; 50$. C'est la série marquée en noire sur le diagramme pseudo ternaire représentée figure 14. Cette série est localisée au centre du domaine vitreux, on peut donc s'attendre à l'obtention de verres stables face à la dévitrification.

Afin de faciliter la lecture des prochains résultats, nous utiliserons la nomenclature suivante pour nommer tous les échantillons préparés :

$$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_x - (\text{GeS}_2)_y - \text{CsCl}_z = G_X G_Y C_Z$$

Nous avons ensuite préparé une seconde série avec différents teneurs en CsCl en privilégiant cette fois – ci des compositions riches en gallium, situées au bord du domaine vitreux : c'est la série 2 marquée en rouge sur la figure 14. Les compositions étudiées dans cette série sont les suivantes :

$G_{25} G_{65} C_{10}$, $G_{30} G_{50} C_{20}$, $G_{35} G_{35} C_{30}$, $G_{35} G_{25} C_{40}$ et $G_{37,5} G_{20} C_{42,5}$.

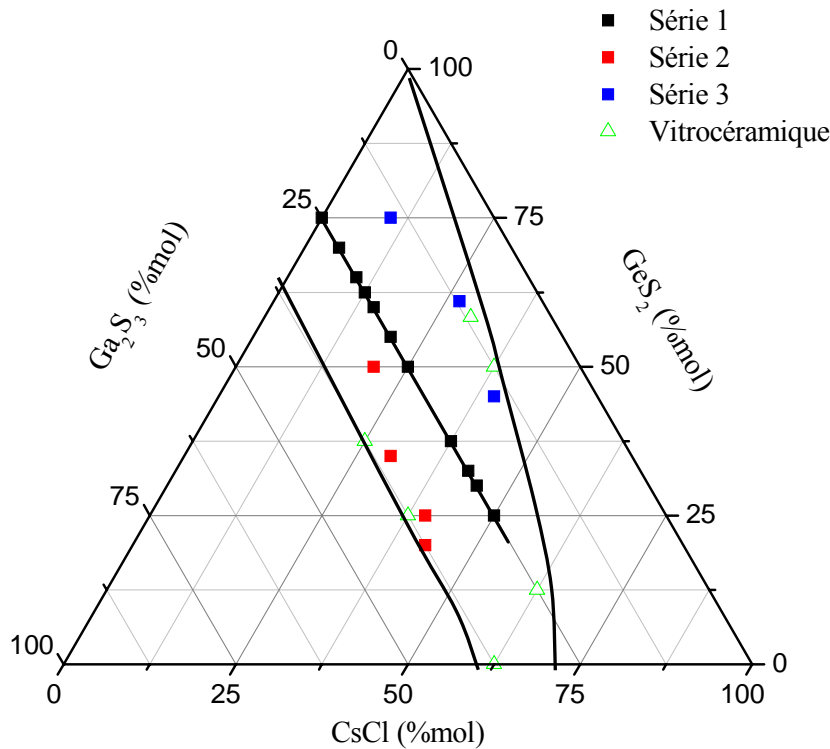


Figure 14 : Diagramme pseudo-ternaire du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ avec les séries de verres étudiées.

Finalement il a été préparée une dernière série d'échantillons constituée de verres plus pauvres en gallium, dont la composition se situe également à proximité de la bordure du domaine vitreux: c'est la série 3 marquée en bleu sur la figure 14.

Le domaine vitreux représenté sur la figure 14 est extrait des travaux de Tver'yanovich et al. [8]. Des verres homogènes ont été obtenus pour les 3 séries en employant la technique de synthèse présentée au paragraphe 2.2. Les compositions marquées en vert, préparées suivant le même protocole ont, elles, conduit à des vitrocéramiques opaques bien qu'étant situées dans le domaine vitreux de Tver'yanovich.

Notons de plus que le système binaire $\text{GeS}_2\text{-CsCl}$ ne possède pas de région de formation vitreuse. Le gallium joue donc un rôle essentiel dans l'incorporation du chlorure de césium et de façon plus générale des chlorures d'alcalins dans la matrice vitreuse.

Des diagrammes de diffraction de rayons X de contrôle ont été enregistrés à partir des échantillons vitreux réduits en poudre fine. L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D500 à géométrie Bragg – Brentano (raie $\text{K}\alpha_1$ du Cuivre, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

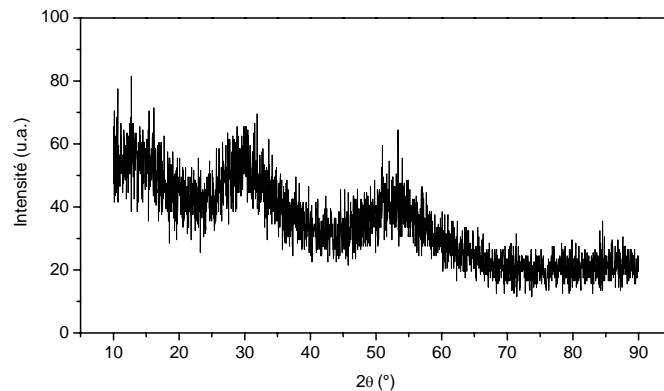


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X du verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} - (\text{GeS}_2)_{65} - \text{CsCl}_{10}$.

Aucun pic de diffraction n'est observé sur les diffractogrammes enregistrés à partir des verres préparés, seuls des halos de diffusion caractéristiques d'un état vitreux apparaissent, identiques à ceux observés sur le diffractogramme représenté sur la figure 15, obtenu pour le verre $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{25} - (\text{GeS}_2)_{65} - \text{CsCl}_{10}$.

3.2. Analyse thermique

Les températures caractéristiques mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ainsi que le coefficient de dilatation thermique obtenu, lui, par analyse thermomécanique (TMA) sont reportés dans le tableau 5. Précisons également que les mesures de DSC sont réalisées jusqu'à 500°C

pour les verres présentant une $T_g < 350^\circ\text{C}$; lorsque leur T_g est supérieure, la mesure peut alors être réalisée jusqu'à 550°C . Ceci est fait dans un souci de préservation de la cellule de mesure.

| Composition | T_g ($^\circ\text{C}$) ($\pm 2^\circ\text{C}$) | T_{x1} ($^\circ\text{C}$) ($\pm 2^\circ\text{C}$) | T_{p1} ($^\circ\text{C}$) ($\pm 1^\circ\text{C}$) | ΔT ($^\circ\text{C}$) ($\pm 4^\circ\text{C}$) | T_{x2} ($^\circ\text{C}$) ($\pm 2^\circ\text{C}$) | α ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ($\pm 0,2 \text{ K}^{-1}$) |
|---|---|--|--|--|--|---|
| Série 1 | | | | | | |
| $\text{G}_{25} \text{G}_{75}$ | 432 | 498 | 511 | 66 | - | 8,9 |
| $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ | 405 | 504 | 522 | 99 | 545 | 12,2 |
| $\text{G}_{25} \text{G}_{62,5} \text{C}_{12,5}$ | 392 | 520 | 547 | 128 | - | 14,2 |
| $\text{G}_{25} \text{G}_{50} \text{C}_{25}$ | 349 | - | - | - | - | 22,9 |
| $\text{G}_{25} \text{G}_{37,5} \text{C}_{37,5}$ | 295 | - | - | - | - | 26,4 |
| $\text{G}_{25} \text{G}_{32,5} \text{C}_{42,5}$ | 290 | - | - | - | - | - |
| $\text{G}_{25} \text{G}_{30} \text{C}_{45}$ | 283 | - | - | - | - | - |
| $\text{G}_{25} \text{G}_{25} \text{C}_{50}$ | 260 | - | - | - | - | 29,6 |
| Série 2 | | | | | | |
| $\text{G}_{30} \text{G}_{50} \text{C}_{20}$ | 355 | 478 | 498 | 123 | - | 14,9 |
| $\text{G}_{35} \text{G}_{35} \text{C}_{30}$ | 342 | 451 | 464 | 109 | - | 16,0 |
| $\text{G}_{35} \text{G}_{25} \text{C}_{40}$ | 319 | 446 | 460 | 127 | - | 22,6 |
| $\text{G}_{37,5} \text{G}_{20} \text{C}_{42,5}$ | 305 | 419 | 431 | 114 | - | 21,2 |
| Série 3 | | | | | | |
| $\text{G}_{12} \text{G}_{61} \text{C}_{27}$ | 335 | - | - | - | - | 19,6 |
| $\text{G}_{15} \text{G}_{75} \text{C}_{10}$ | 383 | 531 | - | 148 | - | 14,1 |
| $\text{G}_{15} \text{G}_{45} \text{C}_{40}$ | 255 | 425 | 458 | 170 | - | 27,1 |

Tableau 5 : Températures caractéristiques et coefficient de dilatation thermique des verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

On observe une dépendance directe entre la température de transition vitreuse T_g des verres et la quantité de CsCl insérée : les verres les plus riches en CsCl présentent ainsi les T_g les plus basses (jusqu'à $255\text{-}260^\circ\text{C}$) tandis que celle du verre $\text{G}_{25} \text{G}_{75}$ (sans CsCl) est la plus haute ($T_g = 432^\circ\text{C}$). Cette diminution de la T_g en fonction de la quantité de CsCl peut être directement liée aux modifications structurales induites par l'incorporation du CsCl au réseau vitreux. La structure des verres de sulfures de germanium GeS_2 , décrite par Lucovsky et al. [29, 30], est constituée d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ interconnectés. Le sulfure de gallium Ga_2S_3 agit comme modificateur en déformant le réseau dans lequel il est incorporé sous la forme de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ [31]. L'halogénure d'alcalin va également tenir le rôle de modificateur de réseau dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Son incorporation fut décrite par Tver'yanovich et al. [8-11]. L'halogène, atome non pontant, rompt les liaisons métal-soufre-métal, dans notre cas $\text{Ge}(\text{Ga})\text{-S-Ge}(\text{Ga})$. Un complexe anionique $[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]^-$ est alors formé en bout de chaîne, un ion Cs^+ étant situé en proximité afin de compenser la différence de charge créée.

Les chaînes de tétraèdres $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$ constituant le réseau sont ainsi rompues par ces complexes terminaux, diminuant par conséquent sa réticulation. Plus le réseau vitreux incorpore de CsCl, plus sa réticulation en est affectée, conduisant à des chaînes de tétraèdres beaucoup moins interconnectées, d'où une diminution de la température de transition vitreuse.

Les verres de la série 1 ne présentent plus de pic de cristallisation à partir de 25 % mol de CsCl. L'addition de CsCl par substitution sur GeS_2 tend donc à stabiliser le verre face à la dévitrification. En revanche, les verres de la série 2, dont les compositions sont situées en bordure du domaine vitreux, présentent une température de cristallisation T_x au-dessous de 500°C , quelque soit la teneur en CsCl. Ils restent cependant stables thermiquement vis-à-vis de la cristallisation avec des ΔT supérieurs à 100°C .

On observe également que plus la teneur en CsCl du verre est élevée, plus le coefficient de dilatation thermique augmente. Deux raisons peuvent expliquer ce comportement : la diminution de la force des liaisons dans la matrice par addition d'un composé ionique à une matrice à caractère covalent, et la diminution de la connectivité du réseau également liée à l'ajout croissant de CsCl.

3.3. Transmission optique

De manière analogue au paragraphe 2.4, la transparence des verres préparés a été étudiée dans le visible et l'infrarouge. Les spectres obtenus dans l'infrarouge sont semblables à ceux présentés figure 12, page 51. Aucune évolution significative n'est observée selon les compositions étudiées. Seules les bandes d'absorption liées à l'eau (OH à $2,73$ et $2,9 \mu\text{m}$; H_2O à $6,3 \mu\text{m}$) augmentent avec la quantité de CsCl ajoutée, résultat attendu compte tenu de l'hygroscopicité de ce dernier.

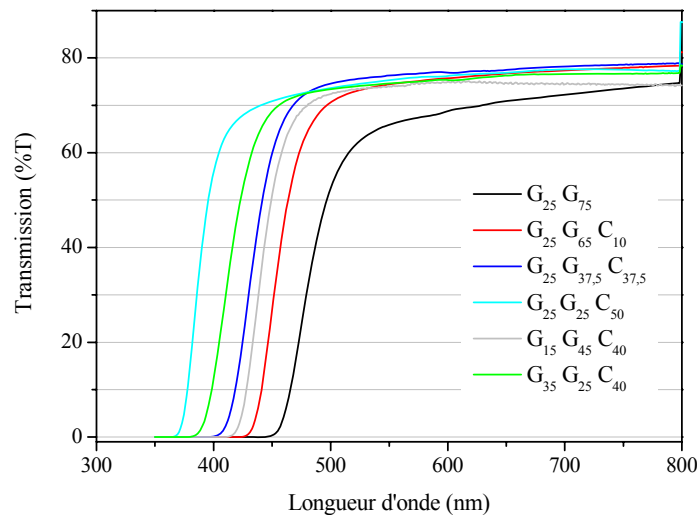


Figure 16 : Spectres de transmission dans le visible de différents verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

Les spectres de transmission dans le visible ont également été enregistrés sur tous les verres. Par souci de clarté, nous n'en avons représenté que quelques uns sur la figure 16. On y observe le rôle

joué par la teneur en chlorures sur la transparence des verres aux courtes longueurs d'onde : plus le verre est riche en chlorures, plus sa limite de transparence est déplacée vers l'ultra-violet. Les longueurs d'onde de coupure λ_0 calculées à partir des spectres de transmission (pour un coefficient d'absorption linéaire $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$) sont reportées dans le tableau 6, présenté au paragraphe suivant.

3.4. Indice de réfraction linéaire

L'indice de réfraction d'un milieu définit la manière dont la lumière se propage dans ce milieu et son comportement à l'interface entre deux milieux. Sa valeur est liée à la vitesse de la lumière dans le milieu, on peut donc le définir par:

$$n_D = \frac{c}{v} \quad (\text{Équation 12})$$

Avec n_D : indice de réfraction du milieu

c : vitesse de la lumière dans le vide

v : vitesse de la lumière dans le milieu

L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu, c'est-à-dire à la polarisabilité des atomes qui le composent. Les atomes fortement polarisables tels que les métaux lourds (Plomb, etc...), tendent donc à augmenter cet indice de réfraction. Plusieurs techniques existent pour mesurer l'indice d'un verre :

- *Par la technique M-line* : elle consiste à coupler un prisme avec la surface du matériau que l'on veut analyser. On l'utilise principalement pour mesurer l'indice de réfraction d'un substrat ou identifier les différents canaux de transmission d'une couche mince en fonction de l'angle d'incidence. Une description détaillée de cette technique est donnée en Annexe I.
- *A partir du spectre de transmission* : l'indice de réfraction linéaire peut également être estimé à partir de la courbe de transmission. Il suffit pour cela de mesurer la transmission maximale du verre à une longueur d'onde λ , cette transmission maximale T_0 est en effet déterminée par l'indice de réfraction n du matériau en raison des pertes de Fresnel (pertes optiques par réflexion). On utilise alors la formule de Fresnel :

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 = \frac{1-T_0}{1+T_0} \quad (\text{Équation 13})$$

Avec R : pertes par réflexion (la lumière est reflétée aux 2 interfaces du verre).

Cette dernière technique reste toutefois moins précise que les deux autres. C'est la technique M-line qui a été utilisée pour notre étude. L'indice de réfraction linéaire des verres a été mesuré à 10^{-3} près à l'aide d'un appareil Metricon opérant à 632,8 nm (laser He-Ne).

L'indice de réfraction linéaire d'un verre est fonction de la longueur d'onde incidente : il diminue lorsque λ augmente : c'est la dispersion normale. Lorsque qu'on est dans la zone d'absorption électronique, aux courtes longueurs d'onde, l'indice diminue. Et il augmente à l'approche de la zone d'absorption multiphonon. On est alors dans le cas d'une dispersion anormale. On remarque sur les spectres de transmission, figure 16, que la longueur d'onde utilisée pour les mesures, 632,8 nm, est éloignée de la zone d'absorption électronique : on est bien dans le cas d'une dispersion normale.

Les indices de réfraction linéaire mesurés sont reportés dans le tableau 6. La longueur d'onde de coupure λ_0 , calculée pour un coefficient d'absorption linéaire $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$, comme décrit dans le paragraphe 2.4.1, ainsi que la masse volumique et la densité atomique des ions S²⁻ calculée sont également reportées dans le tableau 6.

| Composition | $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ $\pm 2.10^{-3}$ | Densité atomique des ions S ²⁻ ($10^{22} \text{ ions.cm}^{-3}$) | λ_0 (nm) | n ($\pm 10^{-3}$) |
|---|---|--|---------------------|------------------------|
| Série 1 | | | | |
| G ₂₅ G ₇₅ | 2,784 | 2,34 | 461 | 2,190 |
| G ₂₅ G ₆₅ C ₁₀ | 2,960 | 2,22 | 443 | 2,118 |
| G ₂₅ G _{62,5} C _{12,5} | 2,990 | 2,18 | 438 | - |
| G ₂₅ G ₅₀ C ₂₅ | 3,050 | 1,90 | 422 | 2,020 |
| G ₂₅ G _{37,5} C _{37,5} | 3,103 | 1,62 | 404 | 1,939 |
| G ₂₅ G _{32,5} C _{42,5} | - | - | 398 | 1,907 |
| G ₂₅ G ₃₀ C ₄₅ | 3,135 | 1,45 | 382 | 1,890 |
| G ₂₅ G ₂₅ C ₅₀ | 3,175 | 1,35 | 373 | 1,859 |
| Série 2 | | | | |
| G ₃₀ G ₅₀ C ₂₀ | 3,021 | 2,00 | 428 | |
| G ₃₅ G ₃₅ C ₃₀ | 3,105 | 1,81 | 407 | |
| G ₃₅ G ₂₅ C ₄₀ | 3,124 | 1,58 | 393 | 1,935 |
| G _{37,5} G ₂₀ C _{42,5} | 3,144 | 1,54 | 390 | - |
| Série 3 | | | | |
| G ₁₂ G ₆₁ C ₂₇ | - | - | 455 | - |
| G ₁₅ G ₇₅ C ₁₀ | - | - | 459 | - |
| G ₁₅ G ₄₅ C ₄₀ | 3,045 | 1,51 | 421 | - |
| Littérature | | | | |
| G ₂₀ G ₈₀ | - | 2,47 | - | 2,184 [14] |
| G ₂₅ G ₅₀ C ₂₅ | - | 1,90 | - | 2,016 [14] |

Tableau 6 : Masse volumique, longueur d'onde de coupure λ_0 , indice de réfraction linéaire et densité atomique des ions S²⁻ des verres du système Ga₂S₃-GeS₂-CsCl.

La masse volumique des verres a été déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède précédemment décrite au paragraphe 2.3.2. Elle augmente avec la teneur en CsCl. Ce dernier tend donc à densifier le verre. Ce résultat peut directement être lié à la masse volumique du CsCl ($\rho_{\text{CsCl}} = 3,988 \text{ g/cm}^3$), supérieure à celle de Ga_2S_3 ($\rho_{\text{Ga}_2\text{S}_3} = 3,700 \text{ g/cm}^3$) et GeS_2 ($\rho_{\text{GeS}_2} = 3,010 \text{ g/cm}^3$).

L'indice de réfraction d'un matériau est lié aux oscillations électroniques à l'intérieur de celui-ci : il est principalement gouverné par la polarisabilité moyenne des éléments le constituant et notamment celle de ses anions, plus polarisables. Les verres de chalcogénures possèdent de hauts indices de réfraction du fait de la forte polarisabilité des ions chalcogénures, croissante du sulfure vers le tellure. Les indices des verres de sélénures et/ou tellures sont ainsi particulièrement élevés (≥ 3). Les ions S^{2-} sont très polarisables ($7,25 \text{ cm}^3$ en unité cgs) par comparaison aux ions Cl^- ($3,05 \text{ cm}^3$) [32]. La diminution de l'indice de réfraction linéaire observée avec l'augmentation de la concentration en chlorures dans le verre est principalement due à la diminution de la densité atomique des ions sulfures, comme l'illustre la figure 17 ci-dessous. La densité du matériau est également un paramètre pouvant influencer sur l'indice de réfraction d'un verre. Ce n'est pas le cas ici puisque l'indice diminue alors que sa densité augmente. Cette baisse de l'indice de réfraction par addition d'halogène corrobore des études précédentes [17, 33].

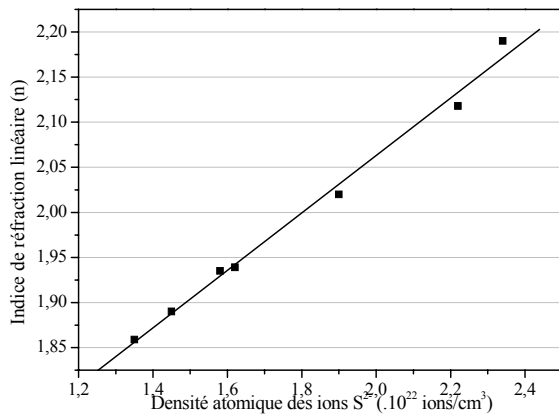


Figure 17 : Evolution de l'indice de réfraction n en fonction de la densité atomique des ions S^{2-} .

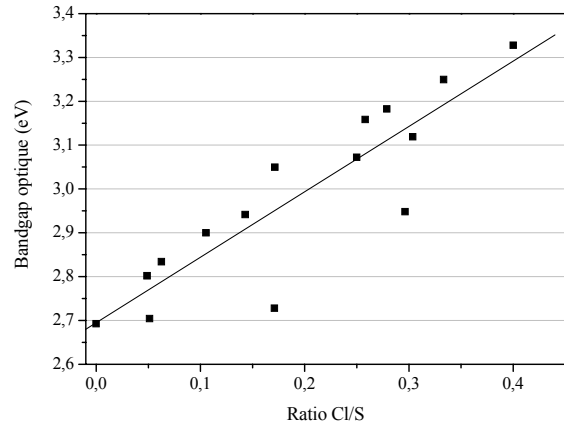


Figure 18 : Evolution de la bande interdite optique en fonction du rapport Cl/S.

La figure 18 représente l'évolution de la largeur de la bande interdite optique (eV) en fonction du rapport Cl/S. Les valeurs de bande interdite optique ont été calculées à partir des λ_0 du tableau 6 en appliquant les équations 8 et 10. On observe une augmentation de la largeur de la bande interdite (une diminution de λ_0) en fonction du rapport Cl/S. L'ajout croissant de chlorures, ions très électronégatifs (3,16 selon l'échelle de Pauling), tend en effet à diminuer la délocalisation des électrons non-liants des paires libres des atomes de soufre (électronégativité: 2,58), induisant donc une augmentation de l'écart entre bande de valence et bande de conduction.

3.5. Durabilité chimique

Les verres de chalcogénures sont connus pour être stables et inertes dans des conditions « normales » d'utilisation, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas de sensibilité à l'humidité ambiante, s'oxydent peu à l'air, sont résistants à l'eau ainsi qu'aux principaux agents chimiques tels que les acides et bases lorsque ceux-ci sont à faible concentration.

Le chlorure de césium est un composé ionique fortement hygroscopique avec une solubilité dans l'eau de 185,89 g/100 cm³ d'eau [34]. Aussi, compte tenu de la forte teneur en CsCl de certaines compositions vitreuses, un intérêt particulier a été porté sur l'évaluation de leur résistance à la corrosion et résistance notamment vis-à-vis de l'eau.

Différents tests existent afin de qualifier la résistance à la corrosion d'un verre comme l'étude de sa résistance à l'air chaud (typiquement à $T = 80^\circ\text{C}$), à l'eau chaude (même T), aux acides (HNO_3) et aux bases (NaOH) à faibles et fortes concentrations. Cette étude consiste alors à mesurer la transmission dans l'infrarouge et les éventuelles pertes de masse sur des échantillons polis de 2 mm d'épaisseur ayant subis ces divers traitements en fonction du temps.

Nous avons dans un premier temps étudié la résistance à la corrosion à l'air chaud (oxydation) et à l'eau chaude de la composition $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$. Après 24h passées dans un four ventilé à 80°C ou dans un bain d'eau chauffée à 80°C , aucune corrosion n'était observée en surface, avec aucune évolution des bandes d'absorption liées aux oxydes ou à l'eau observables en spectroscopie infrarouge. Comme il a déjà été observé dans de précédents travaux [35, 36], pour de faibles teneurs en halogénures d'alcalins, typiquement $< 15\%$ mol, la durabilité chimique des verres ne présentent pas d'évolution significative par rapport aux verres de chalcogénures purs.

La durabilité à l'air ambiant et dans de l'eau à température ambiante de deux des compositions les plus riches en CsCl, à savoir $\text{G}_{35} \text{G}_{35} \text{C}_{30}$ et $\text{G}_{25} \text{G}_{25} \text{C}_{50}$ a alors été étudiée. L'évolution des spectres de transmission infrarouge du verre $\text{G}_{35} \text{G}_{35} \text{C}_{30}$ en fonction du temps laissé à l'air libre et immergé dans l'eau à température ambiante est représentée sur la figure 19.

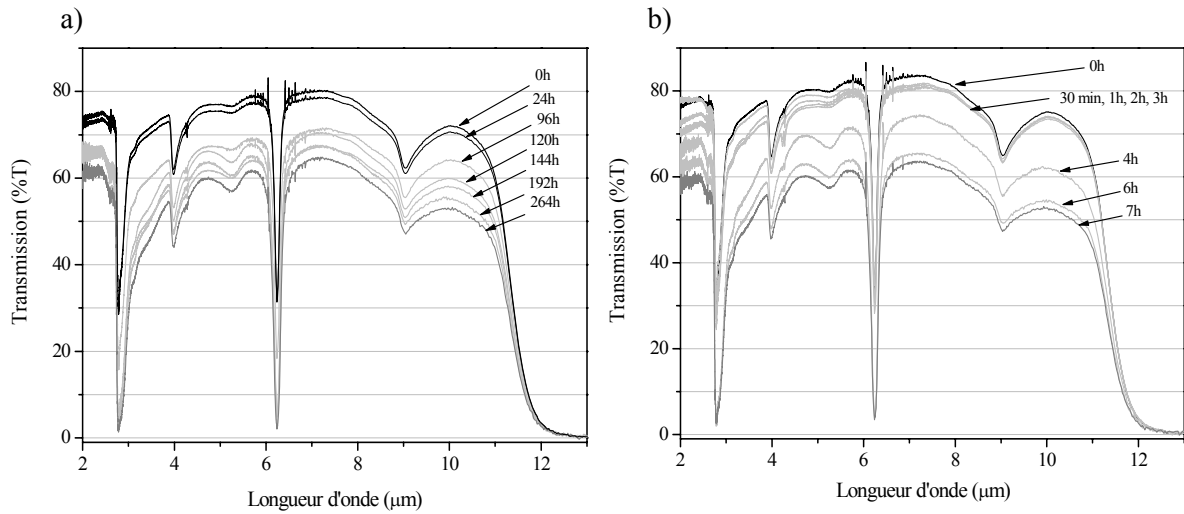


Figure 19 : Evolution des spectres de transmission infrarouge du verre $\text{G}_{35} \text{G}_{35} \text{C}_{30}$ en fonction du temps conservation à l'air libre (a) et dans l'eau à température ambiante (b).

On observe sur la figure 19 (a) une chute moyenne du maximum de transmission d'environ 10 % après 96h passées à l'air libre, puis de presque 20 % après 264h. Les bandes d'absorption liées à l'eau (à 2,73 ; 2,9 et 6,3 μm), quant à elles, évoluent de manière plus significative encore puisqu'elles arrivent presque à saturation lorsque le verre est laissé 264h à l'atmosphère ambiante.

L'évolution de la transmission et de ces bandes d'absorption liées à l'eau est encore plus nette lorsque le verre est immergé dans de l'eau à température ambiante (figure 19 (b)). La transmission chute de 10 % après seulement 4h d'immersion et de quasiment 20 % après 7h.

Notons que la bande d'absorption observée à 9,05 μm , qui n'évolue pas au cours de cette étude, est due aux vibrations des liaisons Si-O, probablement liée à la contamination du verre par la silice de l'ampoule durant la synthèse.

L'étude de durabilité réalisée sur le verre de composition $\text{G}_{25} \text{G}_{25} \text{C}_{50}$ présente des résultats semblables, si ce n'est que, compte tenu de sa teneur en CsCl plus importante, la chute de la transmission et la saturation des bandes d'absorption liées à l'eau est encore plus rapide : chute de 80% de la transmission après 1h d'immersion dans l'eau à température ambiante et d'environ 50% après 93h passées à l'air libre [37].

La figure 20 présente les pertes de masses constatées sur les verres $\text{G}_{35} \text{G}_{35} \text{C}_{30}$ et $\text{G}_{25} \text{G}_{25} \text{C}_{50}$ en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée à température ambiante.

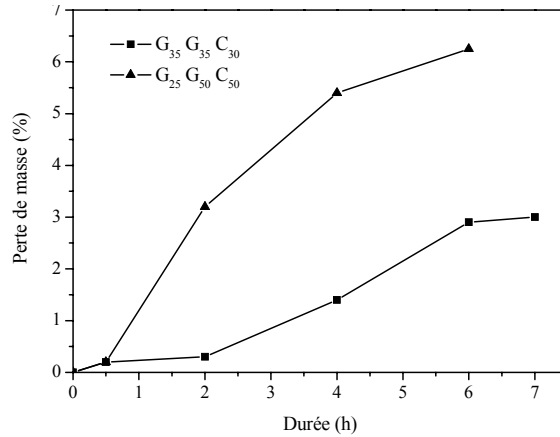


Figure 20 : Pertes de masse des verres $\text{G}_{35}\text{G}_{35}\text{C}_{30}$ et $\text{G}_{25}\text{G}_{25}\text{C}_{50}$ en fonction du temps d'immersion dans l'eau à T_{amb} .

On observe une perte de masse supérieure pour le verre $\text{G}_{25}\text{G}_{25}\text{C}_{50}$, à durée égale d'immersion. Il n'a pas été possible pour ce verre de la mesurer pour des temps supérieurs à 10h, l'échantillon commençant à se fragmenter en plusieurs morceaux. Ces pertes de masse sont significatives en comparaison à de précédentes études similaires réalisées sur des verres de chalcogénures [17, 35]. Toutefois on pouvait s'attendre à ce que le processus d'hydrolyse soit plus important dans ces verres du fait de leurs concentrations plus élevées en CsCl.

Au vu de ces études, il ressort clairement que les verres riches en CsCl présentent une forte sensibilité à l'eau et à l'humidité ambiante. Cette corrosion a lieu en surface, un repolissage des échantillons attaqués suffit en effet à retrouver un maximum de transmission proche de l'initial, dans la mesure toutefois où le temps d'immersion n'a pas engendré de craquements du verre, auquel cas l'échantillon devient inutilisable. Une photographie de l'état de surface du verre $\text{G}_{35}\text{G}_{35}\text{C}_{30}$, obtenue par microscopie optique (x 200) avant et après immersion dans l'eau durant 7h, est présentée sur la figure 21.

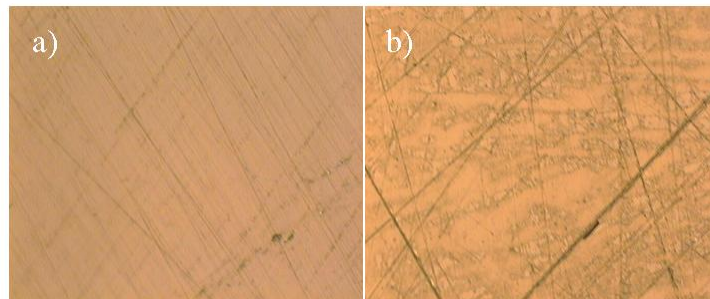


Figure 21 : Surface du verre $\text{G}_{35}\text{G}_{35}\text{C}_{30}$ avant (a) et après 7h d'immersion (b) dans de l'eau à température ambiante (microscopie optique, x 200).

En conclusion à cette étude de durabilité, il a été mis en évidence la forte sensibilité à l'eau des verres contenant 30 % mol ou plus de CsCl. Une forte teneur en halogénures d'alcalins accroît en effet

le phénomène d'hydrolyse en surface du matériau. En revanche, ces verres ne souffrent pas de dévitrification ou d'oxydation au cours du temps. Certes un stockage sans précaution à l'air libre conduit généralement à un échantillon inutilisable au bout de quelques semaines mais un stockage en boîte sèche (<5 ppm H_2O) permet de les réutiliser plus d'un an après leur synthèse et mise en forme.

4. Conclusion

L'incorporation de différents chlorures d'alcalins au système vitreux $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ et plus particulièrement du chlorure de césium a été étudié au cours de ce chapitre. Des trois différents chlorures ajoutés aux verres de chalcogénures (KCl, RbCl et CsCl), les verres les plus stables et durables ont été obtenus à partir du CsCl.

Le chlorure de césium a pu être incorporé en grande quantité dans la matrice vitreuse, déplaçant la coupure aux courtes longueurs d'onde vers l'ultra-violet et conduisant à l'obtention de verres totalement transparents dans le visible sans affecter la coupure multiphonon ($\sim 11,5$ μm). Leur transparence dans les trois régions de transparence atmosphérique qui sont 400-800 nm, 3-5 μm et 8-12 μm , font de ces verres d'excellents candidats pour l'imagerie multispectrale. Ces verres constituent surtout d'excellentes matrices hôtes d'ions de terres rares, principalement pour deux raisons : tout d'abord leur transparence étendue dans le visible pouvant donner accès à des transitions hautes en énergie, souvent difficiles à obtenir dans les verres de chalcogénures, du fait de leur transparence limitée dans le visible ; enfin leur basse énergie de phonon qui n'est pas affectée par l'ajout de CsCl, réduisant ainsi la probabilité de désexcitations électroniques non-radiatives par relaxation multiphonon au sein de l'ion de terre rare.

Les verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dont la concentration en CsCl est élevée, condition nécessaire à l'obtention de verres totalement transparents pour l'œil humain, présentent une forte sensibilité à l'eau. Des précautions doivent donc être prises au niveau des conditions dans lesquelles ils sont conservés : un stockage en atmosphère sèche garantit une bonne durabilité permettant leur utilisation un an après leur synthèse.

La prochaine étape de ces travaux de thèse va à présent consister à préparer des vitrocéramiques dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

5. Références

- [1] **S. S. Flaschen, A. D. Pearson and W. R. Northover**, Low Melting Sulfide-Halogen Inorganic Glasses. *Journal of Applied Physics* 31 (1960) 219.
- [2] **J. Heo and J. D. Mackenzie**, Chalcogenide glasses : I. Synthesis and properties of Ge-S-Br and Ge-S-I glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 111 (1989) 29.
- [3] **J. Lucas and X. H. Zhang**, The chalcogen glasses, a new family of infrared transmitting materials. Glasses in the systems Te-Cl and Te-Cl-S. *Materials Research Bulletin* 21 (1986) 871.
- [4] **J. S. Sanghera, J. Heo and J. D. Mackenzie**, Chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 103 (1988) 155.
- [5] **X. H. Zhang, G. Fonteneau and J. Lucas**, Tellurium halide glasses. New materials for transmission in the 8-12 μm range. *Journal of Non-Crystalline Solids* 104 (1988) 38.
- [6] **F. Gan**, Structure, properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* 140 (1992) 184.
- [7] **E. G. Nedoshovenko, E. Y. Turkina, Y. S. Tver'yanovitch and Z. U. Borisova**, Glass formation and interaction of components in the NaCl-Ga₂S₃-GeS₂ system. *Vestn. Leningr. Univ.* 4 (1986) 52.
- [8] **Y. S. Tver'yanovitch, E. G. Nedoshovenko, V. V. Aleksandrov, E. Y. Turkina, A. S. Tver'yanovitch and I. A. Sokolov**, Chalcogenide glasses containing metal chlorides. *Glass Physics and Chemistry* 22 (1996) 9.
- [9] **A. Tverjanovich, Y. S. Tveryanovich and S. Loheider**, Raman spectra of gallium sulfide based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 208 (1996) 49.
- [10] **Y. S. Tver'yanovich, V. V. Aleksandrov, I. V. Murin and E. G. Nedoshovenko**, Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 256-257 (1999) 237.
- [11] **Y. S. Tver'yanovich, M. Vlcek and A. Tverjanovich**, Formation of complex structural units and structure of some chalcogen-halide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 333 (2004) 85.
- [12] **A. Y. Ramos, N. Watanabe, O. L. Alves and L. C. Barbosa**, Structural characterisation of CsCl incorporation in Ga₂S₃-La₂S₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 304 (2002) 182.
- [13] **M. Rozé, L. Calvez, Y. Ledemi, H. L. Ma, J. Lucas and X. H. Zhang**, Optical and thermo-mechanical properties of new Ge-Ga-Se-AgI glasses. *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials* 10 (2008) 141.
- [14] **L. S. Griscom, J. L. Adam and K. Binnemans**, Optical study of halide modified sulfide glasses containing neodymium ions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 256-257 (1999) 383.
- [15] **O. L. Baidakova, Y. S. Tverjanovich, S. V. Chernov and Z. U. Borisova**, Glass formation in the GeS₂-Ga₂S₃-MnCl₂ (MnS) systems. *Vestn. Leningr. Univ.* 4 (1988) 120.
- [16] **T. N. Orkina, M. S. Gutenev, Y. S. Tverjanovich and V. V. Aleksandrov**, Synthesis and physicochemical properties of glasses in the GeS₂-Ga₂S₃-PbF₂ and GeS₂-Ga₂S₃-NaF systems. *Nizhnii Novgorod: Gos. Univ.* (1990) 63.
- [17] **J. Le Person**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2004).

- [18] **W. Chen, J. Cheng and G. Chen**, Formation and properties of chalcogenide glasses in the $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-GeTe-CuI}$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids* 221 (1997) 274.
- [19] **J. Troles**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2003).
- [20] **X. H. Zhang, Y. Guimond and Y. Bellec**, Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging. *Journal of Non-Crystalline Solids* 326-327 (2003) 519.
- [21] 83th Handbook of chemistry and physics, CRC Press, Cleveland (2002).
- [22] **B. Frumarová, M. Frumar and J. Málek**, New halide glasses: the system $\text{CdCl}_2\text{-PbCl}_2\text{-KI-PbO}$. *Materials Research Bulletin* 29 (1994) 1035.
- [23] **K. Saito and A. J. Ikushima**, Absorption edge in silica glass. *Physical Review B* 62 (2000) 8584.
- [24] **C. Kittel**, Introduction to solid state physics, Ed. John Wiley and Sons, (1976).
- [25] **A. Zakery and S. R. Elliott**, Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* 330 (2003) 1.
- [26] **M. Guignard**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2005).
- [27] **A. Zakery and S. R. Elliott**, Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications, Springer, (2007).
- [28] **G. Poirier**, Thèse de doctorat, Université Rennes1, Rennes (2003).
- [29] **G. Lucovsky, J. P. deNeufville and F. L. Galeener**, Study of the optic modes of $\text{Ge}_{0.30}\text{S}_{0.70}$ glass by infrared and Raman spectroscopy. *Physical Review B* 9 (1974) 1591.
- [30] **G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Geils and H. A. Six**, Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of glasses in the alloy system $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$. *Physical Review B* 10 (1974) 5134.
- [31] **J. Heo, J. Min Yoon and S.-Y. Ryou**, Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La^{3+} in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 238 (1998) 115.
- [32] **A. Michel and J. Bernard**, Chimie minérale, Généralités et Etude particulière des éléments.
- [33] **J. Heo, H. Nasu and J. D. Mackenzie**, Infrared and Optical Transmitting Materials. *SPIE, Bellingham, WA* 683 (1986) 85.
- [34] Handbook of Chemistry and Physics, 80th, CRC Press, (2000).
- [35] **L. Calvez**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2006).
- [36] **V. Seznec**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2006).
- [37] **Y. Ledemi, L. Calvez, M. Rozé, X. H. Zhang, B. Bureau, M. Poulain and Y. Messaddeq**, Totally visible transparent chloro - sulphide glasses based on $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9 (2007) 3751.

Vitrocéramiques dans le système
 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$

Sommaire

| | |
|--|------------|
| 1. Introduction | 66 |
| 2. Dévitrification par nucléation et croissance cristalline..... | 66 |
| 2.1. Nucléation | 66 |
| 2.2. Croissance cristalline | 69 |
| 2.3. Cinétique | 69 |
| 3. Vitrocéramiques transparentes dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$..... | 70 |
| 3.1. Préparation des vitrocéramiques | 70 |
| 3.1.1 Conditions de céramisation | 70 |
| 3.1.2 Résultats | 72 |
| 3.2. Imagerie par Microscopie Electronique | 74 |
| 3.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... | 74 |
| 3.2.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET) | 76 |
| 3.3. Propriétés optiques | 77 |
| 3.4. Propriétés thermiques..... | 78 |
| 4. Suivi structural de la cristallisation | 79 |
| 4.1. Diffraction des rayons X | 80 |
| 4.2. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide..... | 83 |
| 4.2.1 Introduction | 83 |
| 4.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire du ^{133}Cs | 84 |
| 4.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire du ^{71}Ga | 88 |
| 4.3. Spectroscopie Raman | 96 |
| 4.3.1 Cas des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ | 96 |
| 4.3.2 Cas des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ | 98 |
| 4.4. Conclusion | 99 |
| 5. Propriétés mécaniques | 100 |
| 5.1. Dureté Vickers (H_v) | 100 |
| 5.2. Ténacité (K_c) | 101 |
| 5.3. Résultats et discussion | 102 |
| 6. Conclusion..... | 103 |
| 7. Références | 105 |

1. Introduction

Le précédent chapitre a montré la possibilité de synthétiser des verres de chalc-halogénures présentant une large fenêtre de transparence. Il a notamment été montré que l'addition d'un composé ionique tel que le chlorure de césium aux verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ permet d'augmenter significativement la largeur de la bande interdite. Certaines compositions du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ transparentes dans tout le visible (à partir de 400 nm) jusqu'au moyen infrarouge (11,5 μm) ont ainsi pu être préparées. Avant d'insérer des terres rares dans ces matrices vitreuses, nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'aptitude qu'ont ces verres à cristalliser afin d'obtenir des vitrocéramiques transparentes.

La réalisation et l'étude de vitrocéramiques à base de chalcogénures et chalc-halogénures est récente, les premières publications relatant l'obtention de ces vitrocéramiques de manière contrôlée et reproductible datent en effet des années 2000. Outre l'Equipe Verres et Céramiques, peu d'équipes de recherche travaillent sur cette famille de matériaux originaux à l'heure actuelle. La majorité des recherches sur les vitrocéramiques portent en effet sur les matériaux à base d'oxydes et d'oxyfluorures comme il a été décrit dans le premier chapitre. Des travaux antérieurs menés au sein de l'Equipe Verres et Céramiques ont montré l'aptitude des verres de chalc-halogénures à cristalliser de manière contrôlée et homogène [1-4].

Le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ associe chalcogénures et halogénures, autrement dit des composés à caractère covalent et ionique, respectivement. Nous présenterons au cours de ce chapitre la méthode ainsi que les conditions employées pour obtenir des vitrocéramiques dans ce système. Un intérêt particulier sera porté au processus de cristallisation et notamment aux modifications structurales engendrées par les différents traitements thermiques. Pour cela différentes techniques telles que la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X ou encore la résonance magnétique nucléaire sur les noyaux ^{133}Cs et ^{71}Ga seront utilisées afin de comprendre les processus de dévitrification dans ce système.

2. Dévitrification par nucléation et croissance cristalline

2.1. Nucléation

La nucléation est un processus nanoscopique au cours lequel des atomes d'une phase réactante se réarrangent en agrégats, dont l'enthalpie libre est plus basse que celle du système initial. Le système tend alors vers son état d'équilibre : la phase cristalline est en effet plus stable d'un point de vue thermodynamique que la phase initiale.

On distingue deux types de nucléation :

- La nucléation hétérogène : elle se produit à partir d'un défaut dans le matériau, telle qu'une impureté, un infondu, une bulle ou des cristaux. On cherche alors généralement à l'éviter car elle est difficilement contrôlable. On peut également introduire volontairement ces défauts au matériau, on parle alors d'agents de nucléation ou de nucléants (ex : particules métalliques, TiO₂, ZrO₂...).
- La nucléation homogène : ce sont les atomes constituant la phase métastable qui localement vont s'arranger jusqu'à former une structure cristalline d'enthalpie libre plus basse.

La théorie classique de la nucléation repose sur l'idée que, dans toute phase et à toute température, des hétérogénéités locales de composition et de structure se produisent. En 1949, Turnbull et Fisher [5] ont déterminé que l'énergie libre de la phase créée entre la phase cristallisée (considérée sphérique) et le liquide surfondu s'exprime par la somme de deux expressions, une est fonction du volume et l'autre de la surface :

$$\Delta G_{total} = \Delta G_{volume} + \Delta G_{surface} \quad (\text{Équation 1})$$

En effet, d'un point de vue thermodynamique, la formation d'un nucleus sphérique affecte l'énergie libre du système à double titre : d'une part, il induit la minimisation de l'enthalpie libre du système par unité de volume transformé ; et d'autre part, la création spontanée d'hétérogénéités au sein d'un système initialement homogène impose la formation d'interfaces de haute énergie. La différence globale d'enthalpie libre du système peut alors s'écrire comme suit :

$$\Delta G_{total} = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_{volume} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (\text{Équation 2})$$

Avec r : rayon de l'agrégat

σ : énergie à l'interface par unité de surface

Ainsi, l'énergie cédée lors de l'augmentation de volume de l'agrégat est utilisée pour créer la surface de celui-ci. Le nucleus est, dans les premiers stades de sa formation, instable du fait de sa petite taille. Son enthalpie libre globale s'accroît alors jusqu'à ce qu'il atteigne un rayon critique r_c associée à une valeur maximale G_c . Ainsi, un agrégat de taille inférieure à r_c ne peut se développer et G_c correspond à la barrière thermodynamique qui doit être franchie pour que la nucléation d'une nouvelle phase soit possible. Cette enthalpie libre est atteinte à la condition :

$$\frac{d[\Delta G_{total}]}{dr} = 0 \quad (\text{Équation 3})$$

Soit une valeur du rayon critique r_c :

$$r_c = \frac{-2\sigma}{\Delta G_{\text{volume}}} \quad (\text{Équation 4})$$

On obtient alors la valeur de l'enthalpie libre critique ΔG_c du nucleus stable :

$$\Delta G_c = \frac{16\pi \cdot \sigma^3}{3\Delta G_{\text{volume}}^2} \quad (\text{Équation 5})$$

La figure 1 représente l'évolution des enthalpies libres volumique et de surface ainsi que l'enthalpie libre globale du système en fonction du rayon du nucléus. Pour être stable et pouvoir se développer, le nucléus doit franchir la barrière thermodynamique ΔG_c correspondant au rayon critique r_c .

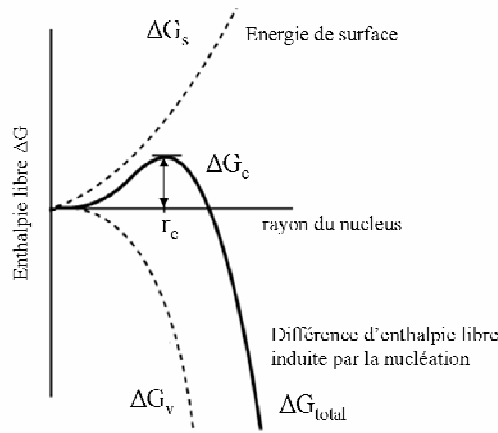


Figure 1 : Evolution de la différence d'enthalpie libre globale du système à une température $T_g < T < T_f$.

La théorie classique de la nucléation repose alors sur le dénombrement des nuclei possédant cette enthalpie libre critique, en fonction de la température. Ce sont Turnbull et Fisher [5] qui ont étendu aux systèmes condensés une approche initialement établie pour la formation de gouttes de liquide dans un gaz par Volmer et Weber [6].

Nous ne présenterons pas ici les calculs thermodynamiques décrivant le nombre de nuclei formés ainsi que la cinétique de nucléation. Le lecteur pourra toutefois se référer aux travaux de Volmer et Weber [6], Turnbull et Fisher [5] et Weinberg et Zanotto [7, 8].

Dans le cas d'une nucléation hétérogène, qui est probablement le processus dominant dans beaucoup de systèmes naturels tout comme industriels, l'énergie de surface des nuclei est moindre lorsqu'ils se forment au contact d'une interface. Tous les types de surfaces sont susceptibles de favoriser la nucléation : cristaux préexistants [9], infondus, bulles de gaz, séparation de phase liquide-liquide, ou encore présence de fractures dans le verre avant recuit, etc... Pour une lecture plus approfondie, on pourra se référer à une revue de Müller et al. [10].

Notons, pour conclure ce premier paragraphe, que les équations décrivant la nucléation, qu'elle soit homogène ou hétérogène, sont à la fois de nature thermodynamique et cinétique. Nous nous sommes intéressés ici qu'à l'approche stationnaire de la nucléation, c'est-à-dire en supposant une distribution toujours constante d'entités disponibles pour former des nuclei. Cette distribution peut cependant évoluer selon les conditions de température et de pression, modifiant par la même occasion la cinétique de nucléation. Toutefois, cette approche non stationnaire, quoique ayant fait l'objet de nombreuses études [11, 12], ne s'applique pas à nos travaux du fait que les traitements thermiques appliqués à nos verres sont réalisés à température et pression constante.

2.2. Croissance cristalline

Pour qu'un cristal puisse croître, il faut que les atomes ou molécules constitutives atteignent l'interface cristal/solution (solution : liquide, amorphe) et s'y attachent. Les facteurs contrôlant la croissance cristalline sont les processus de transport/diffusion, les processus d'interface et la diffusion thermique qui évacue la chaleur libérée par le système lors de sa cristallisation. La théorie classique de la croissance cristalline considère que c'est le processus le plus lent des trois qui contrôle l'ensemble de la transformation.

Considérons que le système évacue facilement la chaleur libérée par cette transformation exothermique, les processus régissant cette transformation sont alors la diffusion des composants et la réaction surfacique intervenant à l'interface cristal/solution. Deux cas sont alors possibles :

- Si la diffusion des composants est négligeable ou très rapide devant les vitesses d'attachement des atomes à la surface du cristal, la croissance cristalline est alors contrôlée par la réaction à l'interface [13].
- Si, en revanche, la vitesse d'attachement des atomes à la surface du cristal est plus rapide que la diffusion des composants, c'est cette dernière qui va contrôler la croissance cristalline.

Nous ne décrivons pas ici la théorie relative à la croissance cristalline, qu'elle soit contrôlée à l'interface ou par la diffusion. Pour une lecture plus approfondie, on pourra se référer aux écrits de Volmer et al. [14] ou encore à ceux de Turnbull et al. [15].

2.3. Cinétique

La cinétique des processus de nucléation et croissance cristalline est représentée sur la figure 2. Trois zones distinctes y apparaissent :

- Zone 1 : elle correspond à un état métastable pour lequel seule la nucléation a lieu dans le matériau.
- Zone 2 : elle correspond à un état instable où nucléation et croissance des cristaux ont lieu simultanément.
- Zone 3 : de nouveau un état métastable où cette fois-ci seule la croissance des cristaux a lieu avec aucune formation de nuclei.

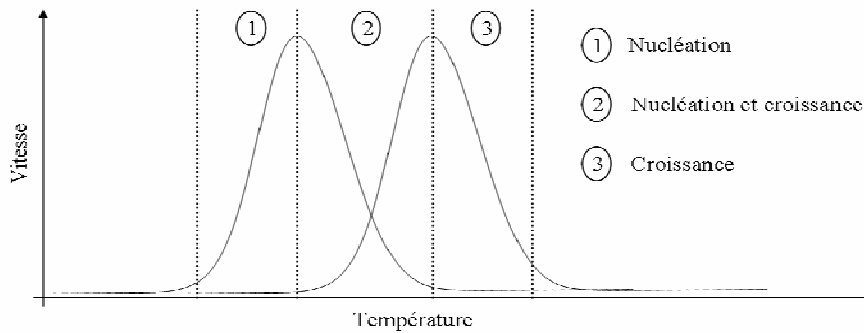


Figure 2 : Représentation des cinétiques de nucléation et croissance cristalline.

Ainsi, afin d'obtenir des cristallites homogènement distribuées en taille et dans le volume du verre, il est nécessaire de générer le plus grand nombre possible de nuclei dans une première étape, par un traitement thermique à T_n , avec T_n dans la zone 1. Ensuite, dans une seconde étape, avec un traitement thermique à T_c , avec T_c dans la zone 2 et donc $T_c > T_n$, on favorisera la croissance cristalline à partir des nuclei précédemment formés.

3. Vitrocéramiques transparentes dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$

3.1. Préparation des vitrocéramiques

3.1.1 Conditions de céramisation

La céramisation d'un verre est la transformation de ce dernier en vitrocéramique par génération de cristallites dans la matrice vitreuse. Les conditions nécessaires à l'obtention d'une vitrocéramique transparente ont été décrites dans le premier chapitre. Aussi, afin d'obtenir une vitrocéramique transparente, on cherchera à favoriser d'abord le processus de nucléation plutôt que celui de croissance. On générera ainsi le plus grand nombre possible de nuclei dans la matrice vitreuse ; la phase de croissance cristalline sera ensuite utilisée pour faire croître les cristallites à partir de ces nuclei pour obtenir un grand nombre de cristallites de taille nanométrique.

Deux techniques de céramisation ont été mises en oeuvre :

- *Technique à 2 étapes* : elle consiste en 2 paliers de traitement thermique :

- 1) Le premier à une température T_n située dans la zone 1 (ou éventuellement dans la zone 2, mais près de la zone 1), comme illustré sur la figure 2.
C'est l'étape de nucléation.
- 2) Le second palier est réalisé à une température T_c (avec $T_c > T_n$) située dans la zone 3 (de la même manière, en zone 2 près de la zone 3).
C'est l'étape de croissance.

- *Technique à 1 étape* : elle consiste en un traitement isotherme du matériau : celui-ci est porté à une température T située dans la zone 2 (figure 2). Nucléation et croissance ont alors lieu simultanément.

Notons qu'il existe également une troisième technique consistant à chauffer lentement le verre, avec une rampe régulière, typiquement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$, jusqu'à des températures pouvant atteindre 140°C au dessus de la T_g . Puis le matériau est refroidi à l'air ambiant et recuit à la température de transition vitreuse. Cette méthode permet ainsi de transiter par les phases de nucléation puis de croissance. Elle permet de plus de contrôler l'aptitude à combiner le moulage et la céramisation de certaines compositions vitreuses. Elle ne sera toutefois pas utilisée dans le cadre de nos travaux.

Différentes méthodes existent afin de déterminer la température et le temps optimal de nucléation [16, 17] à partir de l'analyse thermique (DSC). L'une d'entre elles a été utilisée pour des verres de chalc-halogénures par Calvez et al. [1, 18, 19]. Elle consiste à analyser par DSC un même verre recuit à une température fixée T ($> T_g$) durant différentes durées. Le temps optimal est alors déterminé à partir de l'échantillon dont la hauteur du pic de cristallisation est la plus élevée. La détermination de la température optimale se fait de la même manière en fixant cette fois-ci le temps de recuit et en variant la température.

Toutefois, selon les compositions et systèmes vitreux étudiés, il n'est parfois pas possible d'établir un temps et une température optimales pour un verre. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène : les températures de nucléation et croissance sont proches et difficilement différenciables, et/ou un nombre important de noyaux a déjà été généré lors de la trempe du verre, ce qui peut arriver si la trempe n'est pas assez rapide et/ou que le verre préparé soit en bordure de domaine vitreux.

Nous avons donc mené une étude systématique comme suit :

- 1) Un disque poli de verre est dans un premier temps porté à une température T durant un temps t (typiquement $t \sim 20\text{h}$). L'expérience est répétée pour différentes températures (typiquement : $T = T_g + 20/30/50^\circ\text{C}$).
- 2) A l'observation des échantillons traités, trois choix s'offrent à nous :
 - Aucune modification notable n'est observée: le verre étudié n'est pas un bon candidat à la céramisation.
 - Une céramisation homogène du verre est observée pour une température T , on continue alors les essais à cette température en variant le temps t : on est alors dans le cas d'une *céramisation à une étape*.
 - Une cristallisation hétérogène de l'échantillon est observée pour une température T_n : on répète alors l'expérience à T_n en diminuant le temps t de manière à éviter la formation de gros cristaux hétérogènes. On effectue ensuite un traitement thermique à une température T_c plus haute (typiquement $T_c = T_n + 30^\circ\text{C}$) durant un temps court (de quelques dizaines de minutes à 2-3h), si une cristallisation homogène est observée, on est alors dans le cas d'une *céramisation à deux étapes*.

Les deux techniques seront ainsi utilisées en fonction des verres étudiés et de leur comportement lors des traitements thermiques subis. D'un point de vue expérimental, précisons que l'échantillon poli est positionné dans un creuset en silice vitreuse posé sur une pierre réfractaire, le tout est inséré dans un four ventilé préalablement chauffé à la température désirée. Une fois le traitement achevé, l'échantillon est retiré du four et rapidement refroidi à température ambiante. Notons que l'étude complète d'une vitrocéramique est réalisée avec le même four, pour un meilleur contrôle des céramisations.

3.1.2 Résultats

Des essais systématiques ont été menés sur différents verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$, à des températures de traitement thermique correspondant à $T = T_g + 20^\circ\text{C}$, $+ 30^\circ\text{C}$ et $+ 50^\circ\text{C}$ et selon différentes durées.

La figure 3 montre le verre de composition $\text{G}_{30} \text{G}_{50} \text{C}_{20}$ avant (a) et après deux types de traitement thermique (b) et (c). On observe pour cet échantillon une cristallisation hétérogène suite à un traitement isotherme tandis qu'une céramisation à deux étapes conduit à une cristallisation homogène.

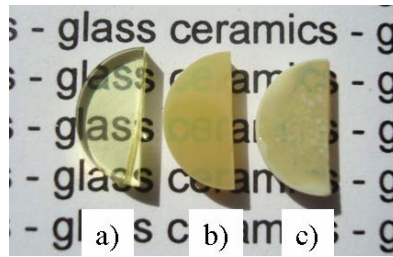
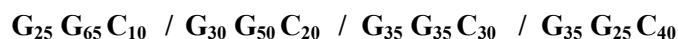


Figure 3 : Photographie du verre $\text{G}_{30} \text{G}_{50} \text{C}_{20}$: non – traité (a), traité 4h à $T_g + 20^\circ\text{C}$ puis 45 min à $T_g + 50^\circ\text{C}$ (b), et 29h à $T_g + 20^\circ\text{C}$ (c).

Dans un premier temps nous avons travaillé sur la série 1 décrite dans le au précédent chapitre (paragraphe 3.1). La plupart des verres de cette série présente une excellente stabilité face à la cristallisation, aucun pic de cristallisation en dessous de 500°C n'étant détecté par analyse thermique. Aussi dans cette série, les seules vitrocéramiques obtenues de manière reproductible et homogène proviennent des verres pauvres en CsCl, à savoir ceux contenant 10 et 12,5% mol de CsCl.

L'analyse thermique réalisée sur les verres de la série 2 (chapitre 2, paragraphe 3.1) a montré, par la présence d'un pic exothermique au dessous de 500°C , que ces verres étaient moins stables face à la cristallisation. Et les essais de céramisation menés sur ces mêmes verres ont été concluants puisque des vitrocéramiques transparentes et homogènes ont été obtenues pour des verres contenant 20 ; 30 et 40 % mol de CsCl.

En se basant sur les critères d'homogénéité de la cristallisation et de reproductibilité des céramisations, nous avons sélectionné au final quatre verres de base dont la composition est :



Rappelons que la nomenclature employée pour désigner les compositions est : $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_x - (\text{GeS}_2)_y - \text{CsCl}_z$ noté $G_x G_y C_z$. La figure 4 présente les graphes DSC enregistrés sur chacun des verres de base. Par souci de clarté, les graphes ont été décalés en ordonnées.

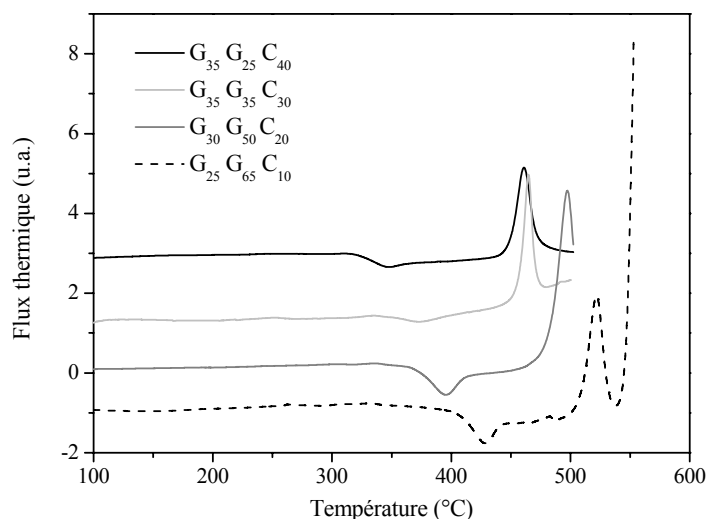


Figure 4 : Courbes DSC des verres de base $G_x G_y C_z$.

Les propriétés thermiques correspondantes, étudiées dans le second chapitre, paragraphe 3.1, sont rappelées dans le tableau 1. Figurent également dans ce tableau les conditions de céramisation utilisées pour chaque verre.

| Composition | T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$) | T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$) | ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$) | T_p ($\pm 1^\circ\text{C}$) | T ($^\circ\text{C}$) - Palier de nucléation | T ($^\circ\text{C}$) - Palier de croissance |
|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|--|--|
| $G_{25} G_{65} C_{10}$ | 405 | 504 | 99 | 522 | 425 ($T_g + 20^\circ\text{C}$) | |
| $G_{30} G_{50} C_{20}$ | 355 | 478 | 123 | 498 | 375 ($T_g + 20^\circ\text{C}$) | 405 ($T_g + 50^\circ\text{C}$) |
| $G_{35} G_{35} C_{30}$ | 342 | 451 | 109 | 464 | 362 ($T_g + 20^\circ\text{C}$) | 392 ($T_g + 50^\circ\text{C}$) |
| $G_{35} G_{25} C_{40}$ | 319 | 446 | 127 | 460 | 339 ($T_g + 20^\circ\text{C}$) | 369 ($T_g + 50^\circ\text{C}$) |

Tableau 1 : Températures caractéristiques des verres de base et des traitements thermiques utilisées selon la composition.

Une céramisation à deux étapes avec un premier palier de nucléation à $T_g + 20^\circ\text{C}$ suivi d'une phase de croissance à $T_g + 50^\circ\text{C}$ a été mise en oeuvre pour les 3 derniers échantillons cités ci-dessus tandis qu'un traitement isotherme à $T_g + 20^\circ\text{C}$ s'est révélé suffisant pour obtenir une vitrocéramique homogène à partir du verre $G_{25} G_{65} C_{10}$.

Notons de plus que 15h de traitement de nucléation sont nécessaires pour les verres $G_{35} G_{35} C_{30}$ et $G_{35} G_{25} C_{40}$ alors que 4h suffisent pour le verre $G_{30} G_{50} C_{20}$ pour l'obtention de vitrocéramiques. Les phases de croissance sont quant à elles plus courtes, elles varient typiquement de 30 min à 3h.

Pour des temps plus longs, la taille des cristallites devient en effet trop importante, et le matériau perd alors sa transparence par diffusion optique.

La figure 5 regroupe les photographies des différents verres et vitrocéramiques préparées en fonction de la composition et du temps de traitement thermique appliqué.

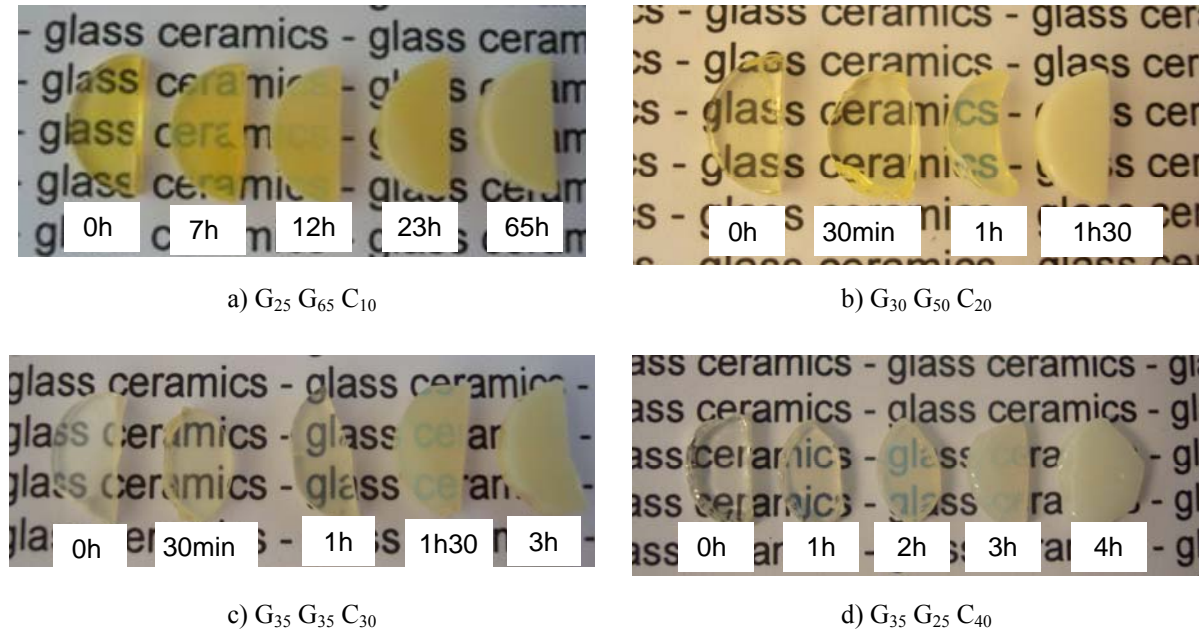


Figure 5 : Photographies des verres et vitrocéramiques du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ pour différents temps de traitements de thermique: traitements thermiques
 (a) : à $T = T_g + 20^\circ\text{C}$ durant x h;
 (b) : $T = T_g + 50^\circ\text{C}$ durant x h après un premier palier à $T_g + 20^\circ\text{C}$ durant 4h;
 (c) et (d) : $T = T_g + 50^\circ\text{C}$ durant x h après un premier palier à $T_g + 20^\circ\text{C}$ durant 15h.

3.2. Imagerie par Microscopie Electronique

3.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au Centre de Microscopie à Balayage et de Microanalyse de l'université de Rennes 1 (CMEBA). L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage à effet de champ JEOL JSM 6301F permettant la réalisation de clichés en haute résolution.

L'observation des cristaux générés dans la matrice vitreuse nécessite une préparation au préalable des échantillons. Du fait de leur caractère d'isolant électrique, une fine couche d'alliage or - palladium est déposée en surface. De plus, un peu de matière est arrachée au scalpel, avant et après le dépôt métallique, ceci afin de ne pas se limiter à une observation surfacique et de pouvoir explorer le matériau dans le volume, typiquement à quelques centaines de μm de profondeur.

Nous avons réalisé des clichés sur la vitrocéramique $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ pour différentes durées de traitement thermique : 7h, 12h, 23h et 225h. Ils sont présentés sur la figure 6.

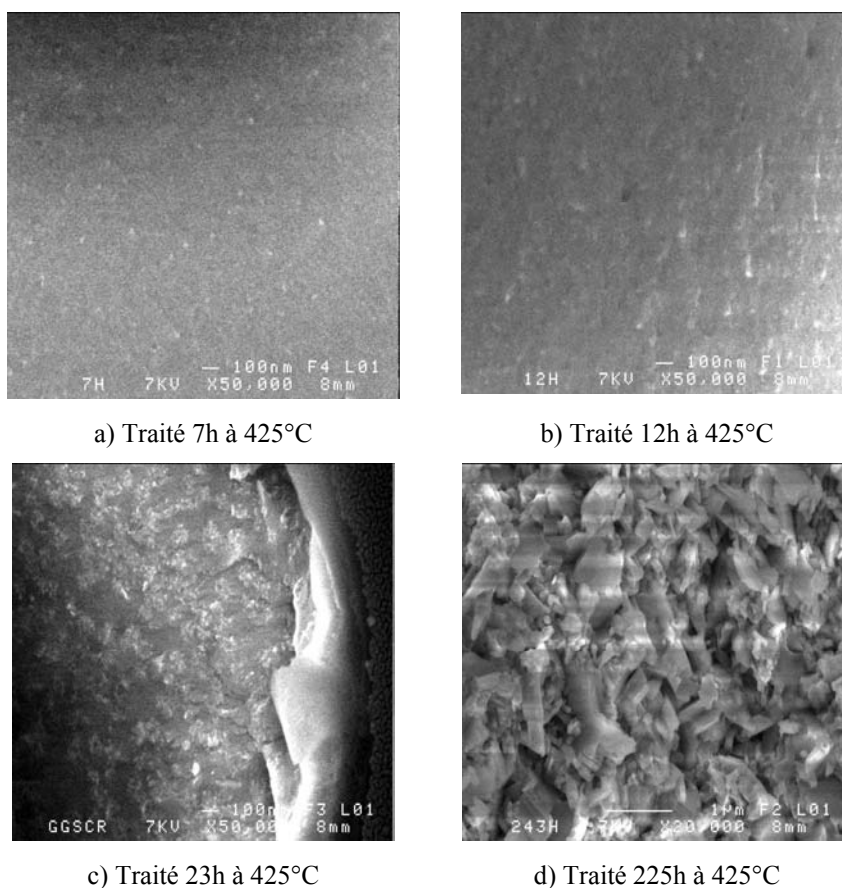


Figure 6 : Microphotographies par microscopie électronique à balayage de la vitrocéramique $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ pour différents temps de traitement thermique.

On observe sur les clichés de la figure 6 une taille des cristallites croissante avec la durée de traitement thermique. Pour 7h de recuit, les cristallites sont uniformément réparties dans le volume du matériau, avec une distribution de taille uniforme pour un diamètre moyen mesuré de 40 nm. Pour un recuit de 12h, on observe une croissance des cristallites, avec un diamètre moyen mesuré de 60-70 nm. Pour 23h de recuit, il est plus compliqué de mesurer la taille moyenne des cristallites à partir des clichés obtenus, en effet les cristallites semblent plus ou moins percoler. On peut toutefois raisonnablement estimer leur taille à quelques centaines de nm avec une fraction volumique cristallisée avoisinant 50% au vu des clichés réalisés. Notons que la région située à droite du cliché représente la surface ainsi que le dépôt métallique de l'échantillon analysé, la zone d'intérêt se situant plus en profondeur, là où la matière fut préalablement arrachée.

Pour le recuit de 225h, on observe un amas de cristallites, la matrice vitreuse n'est plus visible. Aussi si de la matière amorphe subsiste, ce ne peut être que sous forme de résidus dilués dans la masse cristalline.

3.2.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les clichés MET ont été réalisés au laboratoire UPR3079 CNRS-CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans en collaboration avec M. Allix et G. Matzen. Le microscope utilisé est un Philips CM20 équipé d'un analyseur EDS Oxford.

L'utilisation d'un tel microscope permet d'améliorer la résolution par rapport à un microscope à balayage tel que celui employé pour réaliser les photographies présentées figure 6. Cette technique d'imagerie a ainsi été utilisée afin d'observer la forme et la dispersion des nanocristallites apparaissant après un temps de recuit de seulement quelques heures.

L'échantillon étudié est la vitrocéramique $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ recuite 8h à 425°C . Il doit être mis en forme de telle sorte qu'il transmette le faisceau électronique. Pour cela il est finement broyé dans de l'acétone jusqu'à obtenir une solution en suspension. Une goutte est alors prélevée de cette dernière puis déposée sur une grille en cuivre préalablement recouverte d'une membrane en carbone servant de support à l'échantillon.

Des clichés MET obtenus sur la vitrocéramique $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ recuite 8h sont présentés sur la figure 7. Ils ont été pris en champ clair (figure 7 (a)) et en champ sombre (figure 7 (b)). Ces deux modes d'imagerie du microscope mettent en contraste les nanocristallites présentes dans la matrice : elles apparaissent sombres en champ clair et brillantes en champ sombre, comme on peut l'observer sur la figure 7. Notons que ces nanocristallites apparaissent systématiquement sur les éclats d'échantillon présents sur la grille.

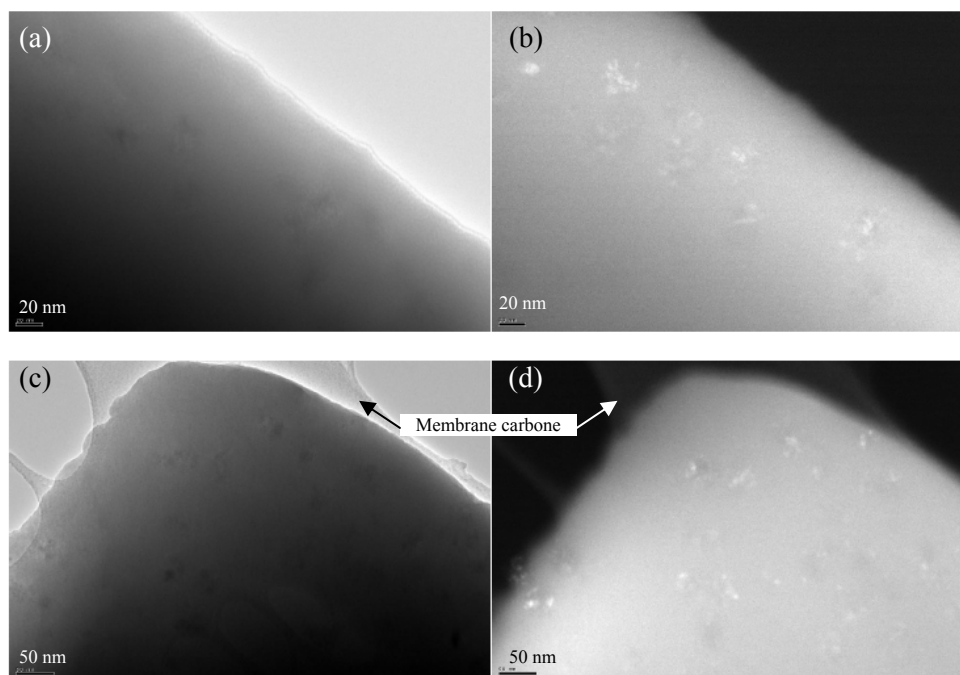


Figure 7 : Microphotographies MET en champ clair (a,c) et en champ sombre (b,d) de la vitrocéramique $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ recuite 8h à 425°C .

On observe sur ces clichés des nanocristallites de forme plus ou moins circulaire uniformément dispersées dans la matrice amorphe et de taille homogène ($\sim 40\text{-}50\text{ nm}$), confirmant les observations faites à partir des clichés MEB (figure 6 (a)).

3.3. Propriétés optiques

La transmission optique des vitrocéramiques obtenues a été mesurée dans les domaines du visible et de l'infrarouge. La figure 8 présente les spectres de transmission dans le du visible obtenus pour :

- a) le verre $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ non traité et traité thermiquement 2h, 4h, 7h, 12h et 23h à $T = 425^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$).
- b) le verre $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40}$ non traité et traité thermiquement 15h à $T = 339^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$) puis 1h, 2h30, 3h, 3h30 et 4h à $T = 369^\circ\text{C}$ ($T_g + 50^\circ\text{C}$).

Notons que les spectres mesurés pour les verres et vitrocéramiques de composition $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ et $\text{G}_{35}\text{G}_{35}\text{C}_{30}$, non présentés ici, présentent la même évolution en fonction du temps de traitement thermique.

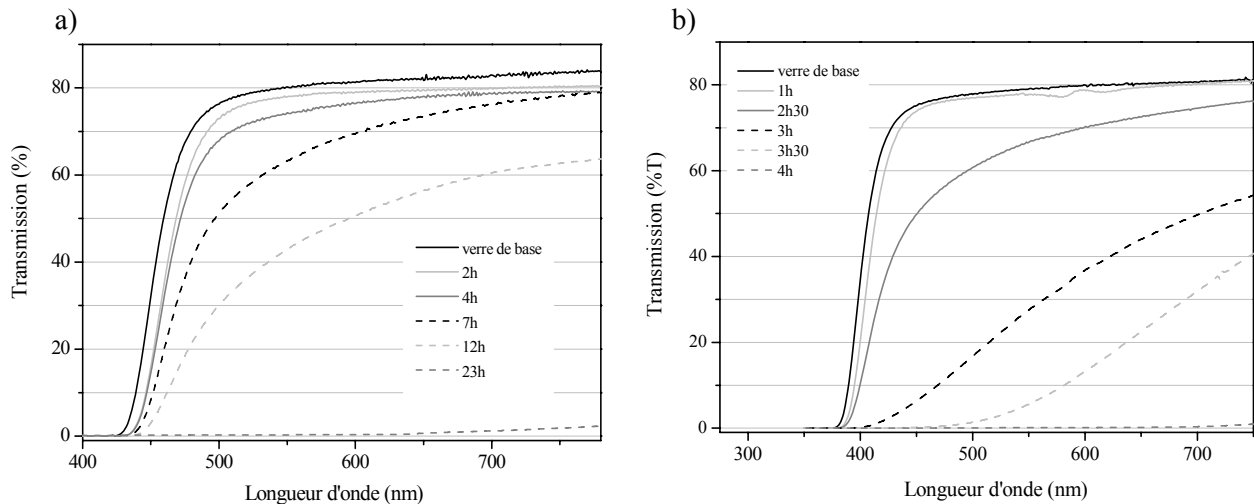


Figure 8 : Spectres de transmission dans le domaine du visible du verre et des vitrocéramiques de composition $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ (a) et $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40}$ (b).

On observe sur les spectres de transmission de la figure 8 un déplacement de la coupure λ_0 vers les grandes longueurs d'onde en fonction du temps de traitement thermique, dû à des pertes par diffusion provoquées par la formation et la croissance de cristallites dans le verre. Aux longs temps de recuit, c'est-à-dire 23h à 425°C pour l'échantillon $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ et 15h à 339°C puis 4h à 369°C pour l'échantillon $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40}$, ces pertes sont telles que le matériau ne transmet plus dans le visible, comme le montre la figure 8 (a) et (b).

Les spectres enregistrés pour l'échantillon $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ dans le visible corroborent les clichés de microscopie électronique pris sur le même échantillon et présentés figure 6 (a) et (b) et figure 7. On y observe la formation de nanocristallites pour 7h, 8h et 12h de traitement thermique, induisant des

pertes de transparence. Pour 23h de traitement thermique, les cristallites apparaissent plus gros et interconnectés sur la figure 6 (c), conduisant à l'opacité du matériau dans le visible.

Les spectres enregistrés dans le domaine infrarouge pour les échantillons $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ sont présentés sur la figure 9. De nouveau nous ne présenterons ici que le cas d'un échantillon, l'évolution de la transmission en fonction de la durée du traitement thermique étant similaire pour les autres compositions. Les seules différences observées concernent l'intensité des bandes d'absorption liées à l'eau (2,9 et 6,3 μm), dépendante de la concentration en CsCl.

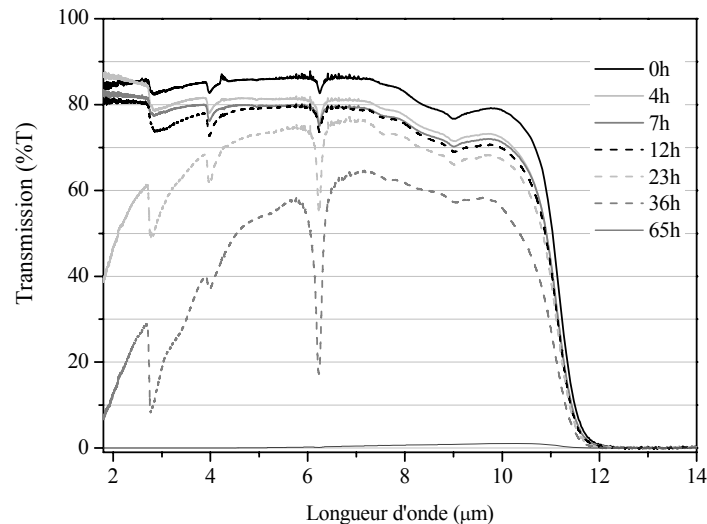


Figure 9 : Spectres de transmission dans le domaine infrarouge du verre et des vitrocéramiques de composition $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ en fonction du temps de recuit.

On observe sur la figure 9 que la transparence du matériau commence à être fortement affectée dans l'infrarouge à partir de 36h de recuit. Après 65h de traitement thermique, le matériau devient totalement opaque. De nouveau ces résultats peuvent être corrélés aux observations faites par microscopie électronique. En effet pour 12h de recuit (figure 6 (b)), la transparence du matériau dans l'infrarouge n'est pas affectée tandis que les cristallites de plus grande taille observées sur la figure 6 (c) induisent des pertes par diffusion aux alentours de 3-4 μm . Pour 65h de recuit, le matériau ne transmet plus, sa fraction volumique cristallisée est telle que les pertes par diffusion conduisent à une totale opacité à ce stade de recuit.

3.4. Propriétés thermiques

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons massifs des vitrocéramiques traitées thermiquement à 425°C selon différentes durées. Les thermogrammes obtenus pour le verre et différentes vitrocéramiques de composition $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ sont présentés sur la figure 10. Notons que l'intégralité du principal pic de cristallisation n'a pu être enregistré du fait des limites de l'appareil.

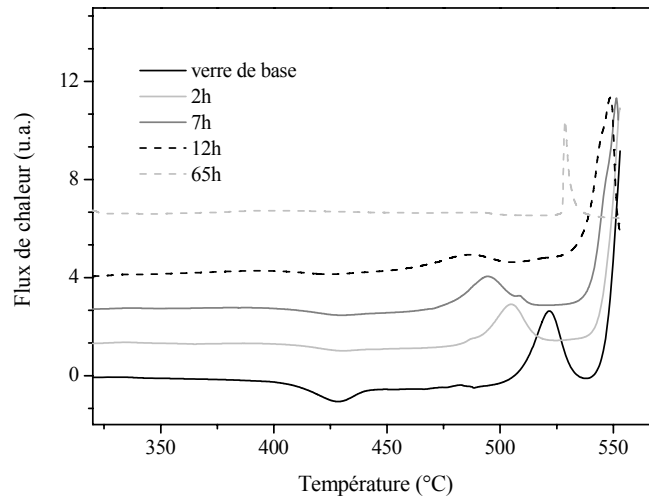


Figure 10 : Thermogrammes DSC du verre et des vitrocéramiques de la composition $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$.

La température de transition vitreuse de ce verre est mesurée à $T_g = 405^\circ\text{C}$. Deux pics de cristallisation sont observés pour le verre de base, un premier pic avec $T_{x1} = 504^\circ\text{C}$ et un pic principal avec $T_{x2} = 545^\circ\text{C}$ (T_x : température onset). Il existe donc deux phases cristallisant au sein de ce verre.

Le premier pic de cristallisation voit son intensité diminuer fortement jusqu'à disparaître totalement du thermogramme au-delà de 12h de recuit. On constate également un abaissement de la température de début de cristallisation T_{x1} avec la durée de recuit. Sa disparition après 65h de recuit signifie que la phase correspondante est déjà cristallisée dans la vitrocéramique.

Le pic principal de cristallisation présente quant à lui peu d'évolution jusqu'à 12h de recuit. On observe une légère diminution de T_{x2} associée à une faible diminution de sa hauteur, difficilement quantifiable du fait que nous sommes aux limites d'utilisation de l'appareil (550°C). Là encore, l'évolution de ce pic est liée à la cristallisation partielle dans la vitrocéramique de la phase associée.

Nous sommes donc en présence de deux régimes de cristallisation. Le premier régime, lié au premier pic, correspond à la formation des nanocristallites observées sur la figure 6 (a) et (b) et conduisant aux pertes par diffusion observées dans le visible, figure 8 (a). Le second régime correspondrait, lui, à la croissance et/ou percolation des cristallites observées figure 6 (c) induisant des pertes par diffusion dans l'infrarouge, comme observé sur la figure 9.

Après 65h de traitement thermique, un seul pic de cristallisation de faible intensité apparaît sur le thermogramme. Le matériau est en grande partie cristallisé et l'absence de transition vitreuse sur le thermogramme confirme que la phase amorphe a disparu à ce stade de traitement thermique.

4. Suivi structural de la cristallisation

Afin d'identifier les phases cristallisant et de mieux comprendre le processus de céramisation, différentes techniques d'analyse structurale ont été mises en œuvre. Pour ce faire, la diffraction des rayons X a été utilisée dans un premier temps. Une campagne de mesures par résonance magnétique nucléaire du solide sur les noyaux ^{71}Ga et ^{133}Cs a ensuite été menée. Finalement nous avons utilisé la

spectroscopie par diffusion Raman afin de compléter les informations obtenues. Cette étude a été principalement menée la seule composition $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$.

4.1. Diffraction des rayons X

Les premières mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées au sein de l'équipe Matériaux Inorganiques : Chimie douce et réactivité de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes avec N. Audebrand. Les diffractogrammes ont été enregistrés à partir des vitrocéramiques préalablement réduites en fines poudres, en fonction des temps de traitements thermiques. L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D500 à géométrie Bragg – Brentano (raie $K_{\alpha 1}$ du Cuivre, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les enregistrements ont été réalisés avec un pas de $0,02^\circ$ et une fréquence de comptage de 12 s par pas.

Cette première série d'analyse a porté sur le verre $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ et les vitrocéramiques obtenues après un recuit de 23h, 65h et 225h. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 11.

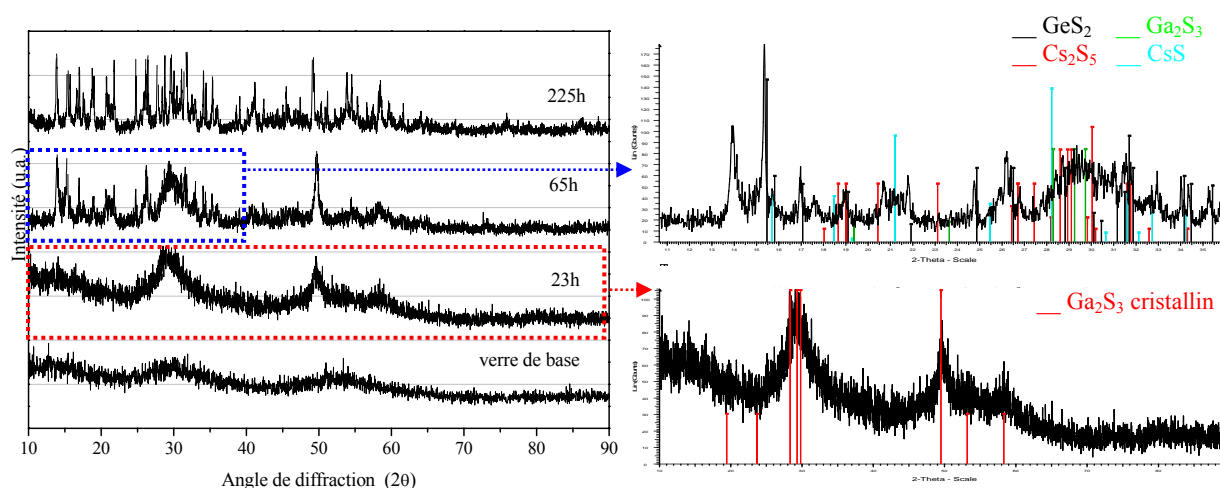


Figure 11 : Diffractogrammes de rayons X du verre de base et des vitrocéramiques $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ traitées 23h, 65h et 225h.

Le caractère amorphe du verre de base est confirmé par le diffractogramme correspondant. On observe un affinement des halos de diffusion (caractéristiques de l'état amorphe) pour l'échantillon recuit 23h. Ils correspondent à la formation de cristaux de petite taille dans la matrice, les mêmes cristaux que ceux observés par MEB sur la figure 6 (c). A ce stade de traitement thermique, le matériau est transparent dans l'infrarouge mais presque totalement opaque dans le visible à cause des pertes optiques induites par diffusion. Le diffractogramme de l'échantillon traité 23h est représenté sur la figure 11 avec en rouge les positions attendues des raies pour Ga_2S_3 cristallin. Les bases de données cristallographiques pour ces éléments chimiques sont relativement pauvres et des structures cristallines connues et répertoriées (Ga_2S_3 , GaS , Ga_4GeS_4 , GeS_2 , Cs_2S_5 , CsS , etc...), le meilleur accord avec les raies larges observées sur le diffractogramme de l'échantillon recuit 23h a été obtenu avec Ga_2S_3 cristallin. Dans un système équivalent à base de séléniures, la formation de cristaux de Ga_2Se_3 et

Ga_4GeSe_8 après un court temps de recuit a pu être mise en évidence par diffraction de rayons X [20, 21].

Dans le cas de l'échantillon recuit 65h, de nouveaux pics de diffraction apparaissent au-dessus des halos larges. Sur l'agrandissement d'une partie du diffractogramme obtenu (figure 11) ont été représentées les raies attendues pour les structures cristallines Ga_2S_3 , GeS_2 , Cs_2S_5 ou encore CsS . On constate de nouveau la difficulté rencontrée pour indexer les nombreuses raies observées à partir des phases cristallines connues. Pour nous aider dans ce travail d'identification des phases, l'étude a été poussée jusqu'à un temps de recuit de 225h. Pour un tel traitement thermique, la phase vitreuse a totalement disparu, comme il peut être observée sur le cliché MEB correspondant, figure 6 (d). Ceci est confirmé sur le diffractogramme où des pics caractéristiques de l'état cristallisé apparaissent nettement. Cependant, il demeure impossible d'identifier clairement ces phases.

Une seconde campagne de mesures a alors été entreprise en collaboration avec M. Allix et G. Matzen du laboratoire UPR3079 CNRS-CEMHTI à Orléans. L'appareil utilisé est un Bruker AXS-D8 à géométrie Bragg – Brentano également, mais équipé cette fois-ci équipé d'un four Anton Paar (modèle HTK 1200N) capable d'atteindre 1200°C . L'objectif de cette seconde campagne est de réaliser une étude de diffraction de rayons X en température, à partir d'un échantillon massif du verre de base. Celui-ci est chauffé à une température adéquate pour sa céramisation, et un diffractogramme est enregistré durant 1h toutes les heures, durant 40h. Les spectres obtenus à partir de l'échantillon $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ traités à 425°C sont présentés sur la figure 12. Les astérisques désignent les pics liés au porte-échantillon en alumine.

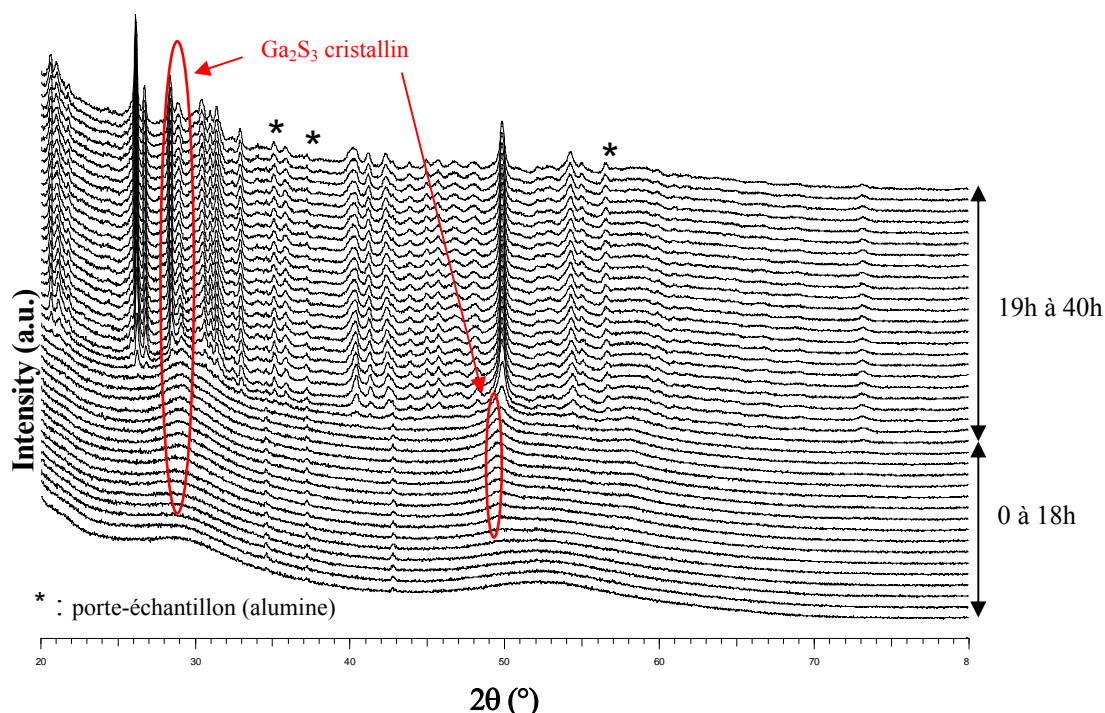


Figure 12 : Diffractogrammes de rayons X du verre $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ recuit à 425°C pendant 40h.

On distingue clairement deux régimes de cristallisation sur la figure 12. Dans le premier, de 0 à 18h de recuit, les diffractogrammes évoluent peu, seule une croissance et un affinement des halos de diffusion sont observés (indiqués en rouge sur la figure 12), semblables à ceux observés pour l'échantillon traité 23h (figure 11). Des diffractogrammes complémentaires ont de plus été enregistrés sur les échantillons massifs $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ traités 2h, 8h et 15h à 425°C (figure 13). D'une meilleure résolution que ceux présentés figure 11, ils confirment la cristallisation de la phase Ga_2S_3 au cours des premières heures de traitement thermique avec l'émergence de raies caractéristiques dès 8h de recuit, observables de manière plus nette après 15h.

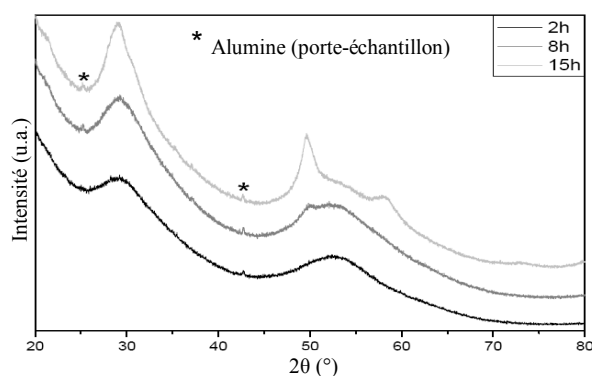


Figure 13 : Diffractogrammes de rayons X sur échantillons massifs du verre $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ recuit 2h, 8h et 15h à 425°C .

Dans le second régime de cristallisation observé sur la figure 12, de 19 à 40h de recuit, des raies fines émergent au dessus des halos tandis que d'autres apparaissent et croissent progressivement. Malgré la bonne résolution des diffractogrammes obtenus, nous sommes confrontés à la même difficulté que celle rencontrée précédemment : à savoir que l'indexation des raies de diffraction observées est complexe du fait de la pauvreté des bases de données existantes.

Pour conclure cette étude structurale par diffraction de rayons X, la réalisation de mesures en température a permis de mettre en évidence l'existence de deux régimes de cristallisation au sein du matériau. Dans un premier temps, des nanocristallites apparaissent durant les premières heures de traitement thermique. Cette phase cristallisant a été identifiée comme étant du sulfure de gallium Ga_2S_3 . Au cours du second régime de cristallisation, correspondant aux plus longs temps de recuit, de nombreuses raies de diffraction apparaissent sur les spectres de diffraction. Il n'a malheureusement pas été possible d'identifier clairement les phases cristallines correspondantes du fait de la pauvreté des bases de données cristallographiques relatives aux éléments chimiques en présence et de la complexité de ces phases. Afin de compléter les informations obtenues à partir de cette étude, nous allons à présent réaliser une étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide. Ces matériaux sont en effet constitués de deux éléments dont les noyaux sont sensibles en RMN, le gallium et le césium.

4.2. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide

4.2.1 Introduction

Depuis une vingtaine d'années, la résonance magnétique nucléaire appliquée à l'étude des matériaux solides connaît un développement important grâce aux progrès technologiques qui ont permis la montée en champ des spectromètres (cryoaimants supraconducteurs), le développement des techniques impulsionnelles (amplificateurs radio-fréquences hautes puissances), l'utilisation de sondes à rotation à l'angle magique, et le traitement des spectres (Transformée de Fourier rapide, filtrage numérique,...). Dans ces conditions la RMN du solide est devenue un outil d'investigation structurale efficace. C'est notamment le cas dans les matériaux amorphes où les limites des techniques traditionnelles (rayons X, neutrons, EXAFS...) sont rapidement atteintes. La présence à l'université de Rennes 1 d'un spectromètre RMN Bruker Avance 300 MHz a donc été mise à profit pour réaliser une étude sur les noyaux ¹³³Cs et ⁷¹Ga contenus dans nos verres et potentiellement présents dans les phases cristallisées.

Il existe 3 principaux types d'interactions des spins nucléaires dans les solides :

- **L'interaction de déplacement chimique** : Elle est due à l'effet d'écran induit par les électrons environnants sur le champ magnétique appliqué. Le terme d'interaction de déplacement chimique δ permet de déterminer la position des raies sur le spectre et de différencier ainsi les espèces chimiques ou les sites. Il vaut :

$$\delta_{iso} (ppm) = \frac{\nu_0 - \nu^{ref}}{\nu^{ref}} \cdot 10^6 \quad (\text{Équation 6})$$

Où ν_0 est la fréquence de Larmor à laquelle a lieu la résonance, définie par :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \tilde{\sigma}) \quad (\text{Équation 7})$$

Avec γ le facteur gyromagnétique du noyau, B_0 le champ magnétique externe et $\tilde{\sigma}$ le tenseur rendant compte de l'écrantage de \vec{B}_0 .

- **L'interaction dipolaire** : Elle est associée au couplage entre deux dipôles magnétiques. Elle est nuisible à la résolution et l'on cherche généralement à s'en affranchir en mettant en œuvre des méthodes dites « hautes résolutions ».
- **L'interaction quadripolaire** : Elle n'intervient que dans le cas de noyaux de spin strictement supérieur à 1/2. Ceux-ci possèdent en effet un moment quadripolaire électrique résultant de la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau. Elle est régie par :
 - le gradient de champ électrique autour du noyau
 - le moment quadripolaire intrinsèque au noyau

La forme des spectres obtenus est gouvernée par 2 paramètres :

- la **fréquence de couplage quadripolaire** ν_Q rendant compte de la largeur de la raie et directement proportionnelle à l'intensité de l'interaction avec :

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)} \quad (\text{Équation 8})$$

Avec Q le moment quadripolaire (de l'ordre de 10^{-28} m^2) mesurant l'écart à la symétrie sphérique de la distribution des charges nucléaires.

- le **paramètre d'asymétrie** η_Q rendant compte de la forme de la raie avec :

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta_Q \leq 1 \quad (\text{Équation 9})$$

Avec V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} les principaux composants du tenseur de gradient de champ électrique. Il caractérise l'écart à la symétrie cylindrique de ce tenseur.

Par convention, $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$

Et $V_{zz} = eq$: le gradient de champ électrique

Ces paramètres d'interaction quadripolaire renseignent sur la distribution des charges autour du noyau, c'est – à – dire sur sa coordinence et sa symétrie.

Le lecteur intéressé pourra se reporter aux ouvrages [22, 23] pour une description plus approfondie de cette méthode d'analyse structurale.

4.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire du ¹³³Cs

4.2.2.1 Paramètres d'acquisition

Les spectres RMN du ¹³³Cs ont été enregistrés à température ambiante avec un spectromètre Bruker Avance 300 MHz (champ 7,04 T) opérant à la fréquence de 39 MHz.

Dans les solides, les interactions entre les noyaux sont fortes par comparaison à celles observées dans les liquides. Les spectres obtenus en RMN sur poudres sont larges et peuvent présenter des formes caractéristiques des interactions subies par le noyau étudié. Ces spectres peuvent devenir complexes lorsque plusieurs interactions coexistent ou quand le noyau sondé occupe des sites différents. La technique MAS (Magic Angle Spinning) consiste à faire tourner la poudre, introduite dans un rotor, à très haute fréquence autour d'un axe placé à $54,74^\circ$ de \vec{B}_0 . Elle permet alors d'éliminer les interactions au premier ordre si la fréquence de rotation est supérieure à la force de l'interaction, exprimée en unité de fréquence. Elle moyenne ainsi l'anisotropie de déplacement chimique et induit un affinement des raies, améliorant la résolution des spectres. Cette technique a donc été mise en œuvre grâce à une sonde MAS de 4 mm de diamètre pouvant tourner jusqu'à 15 kHz.

L'obtention de spectres présentant un bon rapport signal/bruit demande des temps d'acquisition d'une dizaine d'heures. L'abondance naturelle du ^{133}Cs est de 100 % et sa sensibilité relative est de $4,74 \cdot 10^{-2}$ (normalisée sur la sensibilité du noyau $^1\text{H} = 1$). Quand un noyau possédant un moment magnétique quadripolaire occupe un site dont l'environnement possède une symétrie sphérique ou en est très proche, le couplage quadripolaire qu'il subit est alors très faible, voire nul. C'est le cas pour le noyau ^{133}Cs , de spin $I = 7/2$, pour lequel la constante quadripolaire est très faible : $Q = -3 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2$. De plus sa plage de déplacement chimique est large (environ 400 ppm) à cause de la taille du nuage électronique. Le plus souvent, l'interaction quadripolaire peut être négligée et le noyau ^{133}Cs est alors considéré comme de spin $I = 1/2$ [24, 25].

Une séquence du type écho de Hahn [26] a été mise en œuvre afin d'obtenir une ligne de base plane et d'augmenter le rapport signal sur bruit. L'intégralité de l'écho est enregistrée de façon à récupérer deux fois plus de signal et à faciliter l'opération de phasage (la partie imaginaire de la transformée de Fourier est nulle) [27, 28]. La référence utilisée pour les déplacements chimiques est le CsCl polycristallin utilisé pour la synthèse de nos verres.

Les spectres du ^{133}Cs des verres et des vitrocéramiques $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ ont été enregistrés en rotation à l'angle magique à une fréquence de rotation de 14 kHz, en appliquant une séquence du type écho de Hahn.

4.2.2.2 Etude en fonction de la composition vitreuse

Les spectres obtenus sur les verres de la série $\text{G}_{25} \text{G}_{75-x} \text{C}_x$ avec $x = 10 ; 25 ; 37,5$ et 50 sont présentés sur la figure 14. Le spectre mesuré sur le CsCl cristallin utilisé pour la synthèse des verres et comme référence est également représenté. Ces données, comme toutes celles qui seront présentées par la suite, ont été traitées à l'aide du programme "Dmfit" [29].

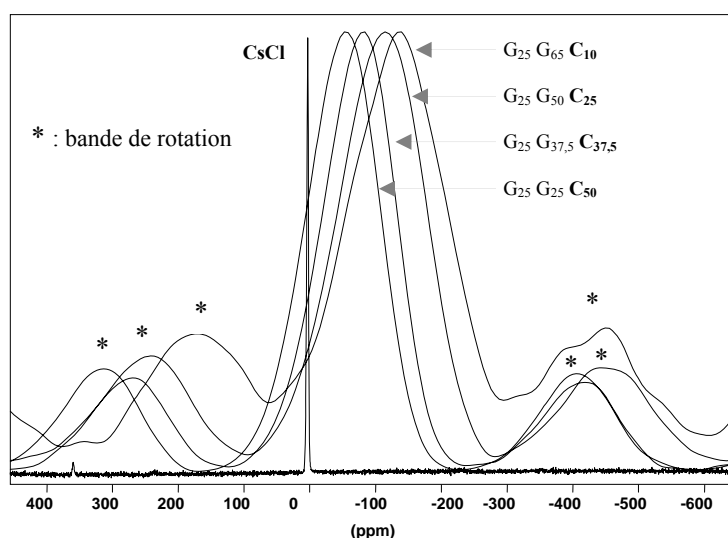


Figure 14 : Spectres RMN ^{133}Cs du CsCl polycristallin et des verres de la série 1 : $\text{G}_{25} \text{G}_{100-x} \text{C}_x$.

La forme de raie des spectres obtenus reste inchangée et est typique d'un matériau amorphe. Quelque soit la quantité de CsCl incorporée, on a un désordre statistique autour du césium, signe que celui-ci est bien incorporé au réseau vitreux. Pour le verre $G_{25} G_{65} C_{10}$, le plus pauvre en CsCl, la différence de déplacement chimique par rapport au CsCl cristallin utilisé comme référence (de l'ordre de 150 ppm) montre que le césium se trouve dans un environnement chimique très distinct de celui de CsCl cristallin.

On remarque alors qu'en augmentant la teneur en CsCl dans le verre, la raie se rapproche de celle du CsCl, l'environnement du césium tend donc à s'approcher de celui du cristal. On peut donc faire l'hypothèse que le césium se trouve dans un environnement mixte composé de soufre et de chlore. Pour les compositions pauvres en CsCl, il sera majoritairement entouré de sulfures S^{2-} , il s'entoure ensuite progressivement de chlores, s'approchant d'un environnement 8 chlores pour les compositions les plus riches en CsCl.

4.2.2.3 Etude des vitrocéramiques $G_{25} G_{65} C_{10}$

Le suivi du processus de cristallisation par RMN du ^{133}Cs a été mené sur la composition vitreuse $G_{25} G_{65} C_{10}$. Pour cela nous avons utilisé les mêmes échantillons ayant été caractérisés dans le paragraphe 3.4. Le verre de base et les vitrocéramiques traitées 12h, 23h et 65h à 425°C ($T_g + 20^\circ\text{C}$) ont été finement broyés pour l'analyse. Les spectres obtenus en fonction de la durée de traitement thermique sont représentés sur la figure 15.

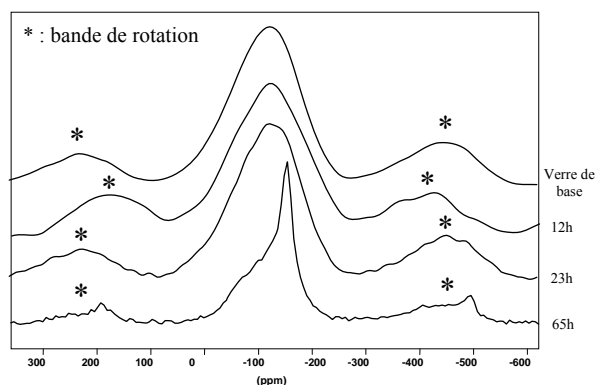


Figure 15 : Spectres RMN ^{133}Cs du verre $G_{25} G_{65} C_{10}$ en fonction du temps de traitement thermique.

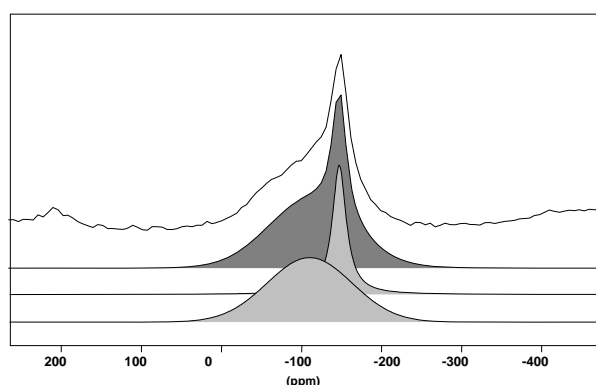


Figure 16 : Déconvolution du spectre RMN ^{133}Cs après 65h de recuit.

La largeur de la raie principale observée pour le verre de base sur le spectre de la figure 15 correspond à la sommation de toutes les fréquences de résonance des noyaux de césium situés dans des environnements différents. On a ainsi une distribution de sites caractéristique d'un état désordonné. Il n'y a pas d'évolution des spectres après 12h et 23h de traitement thermique, signe que l'environnement du césium à ces temps de recuit est toujours amorphe. En revanche, le spectre obtenu pour l'échantillon traité 65h évolue avec l'apparition d'une raie fine émergeant de la raie large. Cette

contribution fine est caractéristique d'un ordonnancement structural autour du césium, une partie des atomes de césium a donc évolué vers un environnement plus ordonné, cristallisé.

La formation de cristallites dans les échantillons analysés ici a été décrite dans les paragraphes 3.3 et 3.4. Des cristaux de 60-70 nm ont été observés après 12h de recuit. La vitrocéramique traitée 23h était quant à elle devenue quasiment opaque dans le visible à cause des pertes par diffusion, mais conservait sa transparence dans le domaine infrarouge. Enfin la vitrocéramique traitée 65h était devenue totalement opaque à la lumière. Au vu de ces premières études RMN, nous pouvons déjà conclure que le césium n'intervient pas au début du processus de cristallisation. Il n'est pas intégré aux cristallites observées dans la vitrocéramique par MEB après 7h et 12h. Il entre dans la phase associée au principal pic de cristallisation observé à 550°C par analyse thermique, correspondant à un second régime de cristallisation aux longs temps de recuit.

De manière générale, la RMN est une technique quantitative permettant de rendre compte du poids de chaque contribution liée à un environnement particulier. Le spectre de la vitrocéramique recuite 65h a ainsi pu être déconvolué à partir du logiciel "Dmfit" en utilisant 2 composantes : une large, caractéristique d'un état amorphe, et une fine, caractéristique d'un état cristallisé. La déconvolution obtenue est représentée sur la figure 16. La part relative de chaque contribution a également pu être déterminée : la contribution cristalline représente 35 %. Environ 1/3 des atomes de césium se trouvent donc dans un site cristallin ordonné tandis que les 2/3 restant sont dans un environnement amorphe. Le déplacement chimique de la composante cristalline émergeant après 65h de recuit est de $\delta = 170$ ppm : le césium ne cristallise donc pas sous la forme de CsCl. Ce résultat montre un comportement totalement différent de celui observé dans les vitrocéramiques du système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$, également étudiées au laboratoire Verres et Céramiques [30]. La figure 17 permet de comparer les spectres RMN ^{133}Cs de deux vitrocéramiques de ce système à celui que nous avons obtenu.

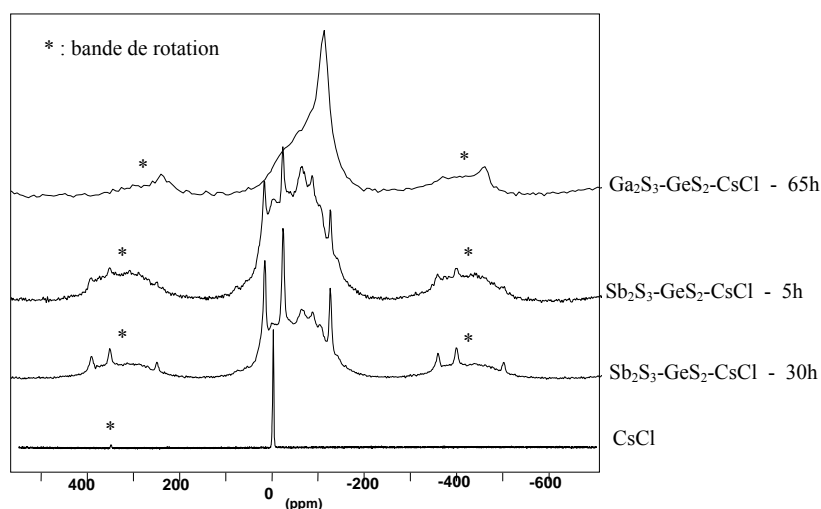


Figure 17 : Spectres RMN ^{133}Cs de vitrocéramiques des systèmes $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ et $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

On observe sur la figure 17 que plusieurs contributions cristallines apparaissent dès les premières heures de traitement thermique du verre $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Le césium joue donc ici un rôle direct dans la formation des cristallites dans ces matériaux. L'étude de diffraction de rayons X menée sur ces vitrocéramiques a mis en évidence l'apparition d'une phase cristalline de type cubique, légèrement plus dense que la structure CsCl , sans doute due à une substitution partielle des ions Cl^- par des ions S^{2-} [30]. L'apparition de plusieurs composantes cristallines indique de plus que le césium se trouve dans plusieurs sites cristallins, à la différence de la vitrocéramique à base de gallium pour laquelle une seule composante apparaît.

Il est intéressant de constater que des systèmes vitreux apparemment proches donnent lieu à des phénomènes de nucléation/croissance clairement distincts. Alors que CsCl est introduit en partie pour jouer le rôle d'agent nucléant, il n'est finalement pour rien dans la formation de cristallites dans les verres au gallium.

4.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire du ^{71}Ga

4.2.3.1 Conditions d'acquisition

Les spectres RMN du ^{71}Ga ont également été enregistrés à température ambiante avec le même spectromètre Bruker Avance 300 MHz. La fréquence de résonance du noyau ^{71}Ga dans ce champ ($B_0 = 7,04 \text{ T}$) est $\nu_0 = 91,5 \text{ MHz}$. La même sonde a été utilisée et des temps d'acquisition d'une quinzaine d'heures ont été nécessaires afin d'obtenir des spectres présentant un rapport signal/bruit satisfaisant. De la même manière que pour le césium, une séquence de type écho de Hahn avec une durée de pulse de l'ordre de $t_{\pi/12} \sim 1 \mu\text{s}$ a été mise en place afin de récupérer le signal sans distorsion.

L'abondance naturelle de l'isotope ^{71}Ga est de 39,6 % et sa sensibilité relative est de 0,14 (par rapport à ^1H). C'est un noyau de spin $I = 3/2$. Contrairement au noyau ^{133}Cs , son moment quadripolaire est élevé ($Q = 0,112 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$) et il est donc particulièrement sensible à l'interaction quadripolaire.

Il existe peu de travaux dans la littérature relatant d'études RMN sur le noyau ^{71}Ga dans des matériaux tels que les verres. On peut citer quelques études portant sur des verres à base de tellurite [31] ainsi que des travaux sur des verres de fluorures [32-35]. En revanche, à notre connaissance, aucune n'a été menée sur ce noyau dans des verres de chalcogénures. Il est vrai que les raies obtenues en RMN du ^{71}Ga à l'état amorphe sont très larges et par conséquent il est souvent difficile d'en extraire des informations. Dans le cas présent, l'objectif est de suivre le processus de cristallisation dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

Sur la figure 18 sont comparés les spectres du verre $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ acquis avec le spectromètre 300 MHz de Rennes (champ de 7,04T) et un spectromètre Bruker à très haut champ 800 MHz (18,8 T). Les acquisitions sur ce dernier ont été réalisées avec G. Tricot à l'Université de Lille I. On constate que la largeur de la raie est inversement proportionnelle à la valeur du champ, ce qui indique que l'interaction quadripolaire est bien à l'origine de la forme de la raie.

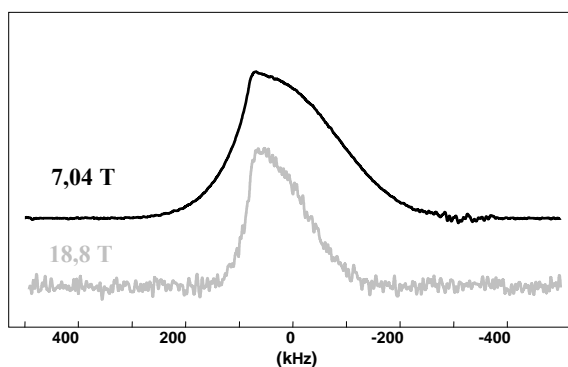


Figure 18 : Spectres RMN ^{71}Ga du verre $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ enregistrés sur un appareil 300 MHz (7,04 T) et 800 MHz (18,8 T).

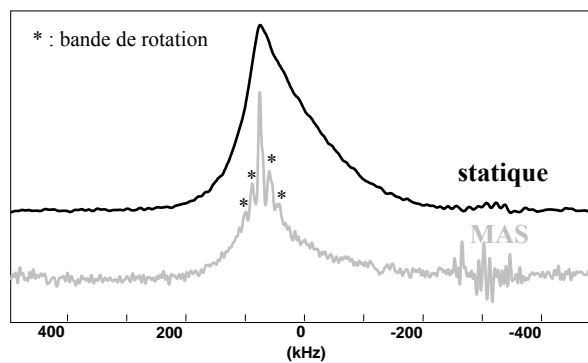


Figure 19 : Spectres RMN ^{71}Ga du verre $\text{G}_{25}\text{G}_{25}\text{C}_{50}$ mesuré en statique et en MAS (14 kHz).

De plus le profil de la raie reste identique, l'enregistrement du spectre sur le spectromètre à 300 MHz ne provoque donc pas de distorsion spectrale, malgré l'intensité de l'interaction quadripolaire. Sur la figure 19 sont comparés les spectres obtenus en statique d'une part et en MAS d'autre part à 14 kHz. On constate que les bandes de rotation générées par la mise en rotation de l'échantillon se superposent au signal et rendent la forme de raie difficilement lisible et exploitable. Par la suite, l'étude sera menée à partir des spectres « statiques ».

4.2.3.2 Etude en fonction de la composition vitreuse

La figure 20 présente les spectres RMN ^{71}Ga enregistrés à partir des verres de la série $\text{G}_{25}\text{G}_{75-x}\text{C}_x$. La concentration en gallium dans les verres de cette série reste donc fixée.

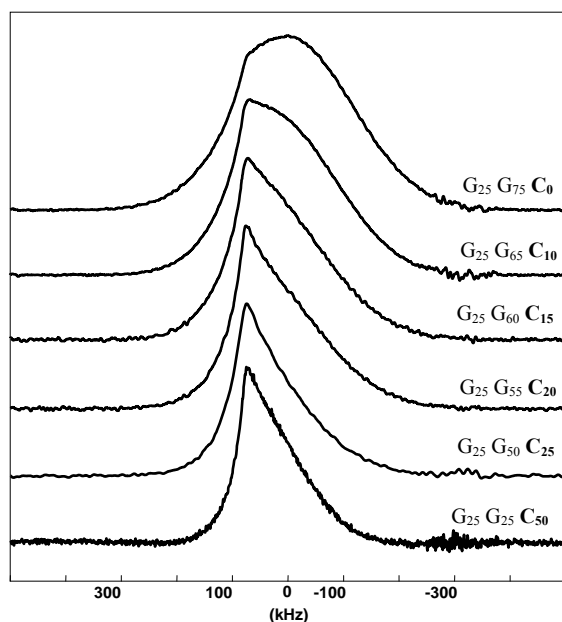


Figure 20 : Spectres RMN ^{71}Ga des verres de la série $\text{G}_{25}\text{G}_{100-x}\text{C}_x$.

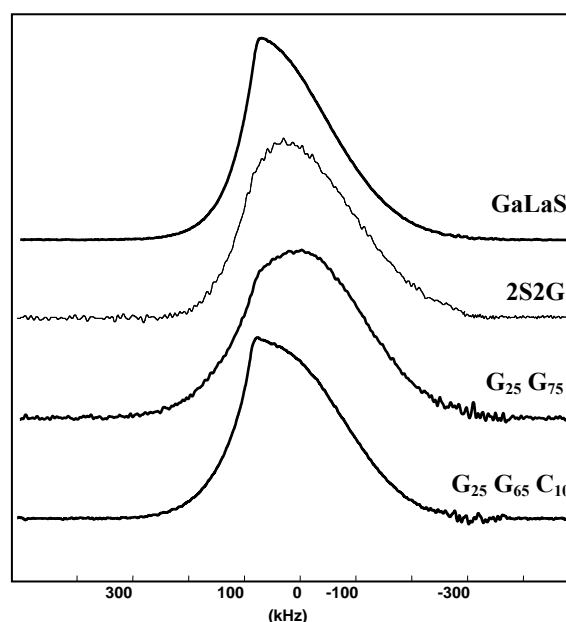


Figure 21 : Spectres RMN ^{71}Ga dans différents verres de sulfures.

Lorsque la concentration en CsCl du verre est supérieure à 20 %mol, un seul massif apparaît avec une raie étendue à la base sur environ 600 kHz. La forme de ce massif ne peut pas être due à un nombre limité de contributions quadripolaires : il s'agit d'une distribution. Cette forme, large et continue, est typique de celle rencontrée dans de nombreux verres, notamment d'oxydes, pour des noyaux quadripolaires (^{27}Al , ^{23}Na par exemple). Pour le ^{71}Ga , cette forme de raie a déjà été rencontrée dans des verres de fluorures et peut être déconvoluée à partir de distributions des paramètres quadripolaires η_Q (paramètre d'asymétrie) et ν_Q (fréquence de couplage quadripolaire) de type Czjzek [32, 34, 36-39].

En revanche lorsque les verres contiennent moins de 20 % mol de CsCl, les raies obtenues présentent une forme plus originale, jamais rencontrée à notre connaissance. Différents verres de sulfures de gallium : GaLaS (système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$), 2S2G (système GaGeSbS), GaGeSCsCl et GaGeS ont alors été analysés afin d'observer leur forme de raie pour les mêmes conditions d'acquisition. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 21. On y observe une forme de raie identique pour le gallium dans ces matrices vitreuses. Cette forme de raie sera discutée un peu plus tard dans le paragraphe 4.2.3.4.

4.2.3.3 Simulation : cas des verres riches en CsCl

Pour rendre compte de la forme de raie « classique » observée pour les verres riches en CsCl, il faut invoquer des distributions de paramètres quadripolaires $P(\nu_Q, \eta_Q)$. Une simulation simple consiste en une double distribution gaussienne de ces paramètres : une en ν_Q et l'autre en η_Q . Cette approche ne permet cependant pas de toujours bien rendre compte de la forme de la raie et surtout ces distributions gaussiennes ne sont pas physiquement justifiées [32, 38, 39]. C'est pour cela que de nombreux auteurs font appel à des distributions plus sophistiquées dites de « Czjzek » dont le lecteur trouvera un descriptif détaillé dans [32, 38, 39].

Ces distributions sont adaptées dans le cas de solides amorphes avec une coordination élevée et un environnement de haute symétrie et isotrope autour de la sonde quadripolaire. Czjzek obtient alors une expression analytique de la distribution des paramètres du gradient de champ électrique qui sont tout simplement proportionnels aux paramètres quadripolaires [36, 37]. Elles sont gouvernées par deux paramètres ajustables, d et σ : d est un nombre entier compris entre 1 et 5 correspondant au nombre de composantes aléatoires indépendantes du tenseur d'interaction quadripolaire tandis que σ (en kHz) caractérise la force de l'interaction quadripolaire.

Les simulations à partir des distributions de Czjzek ont été réalisées à partir du programme « Dmfit » développé par D. Massiot. Il a ainsi été possible de simuler les spectres obtenus pour les verres à concentration élevée en CsCl, comme l'illustre la figure 22. Notons qu'à partir de 25 %mol en CsCl, les raies obtenues sont superposables, preuve qu'à partir d'une certaine concentration en CsCl, l'environnement moyen des atomes de gallium n'est plus modifié. La figure 23 représente la

distribution de Czjzek utilisée pour simuler les spectres des verres riches en CsCl (paramètres $d = 5$ et $\sigma = 5800$ kHz).

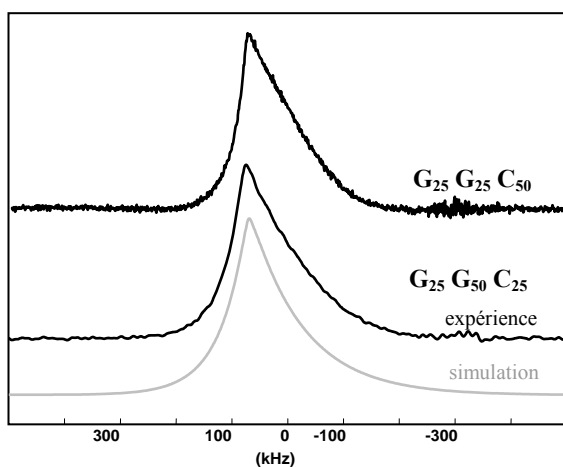


Figure 22 : Spectres RMN ^{71}Ga expérimental et simulé du verre $\text{G}_{25}\text{G}_{50}\text{C}_{25}$.

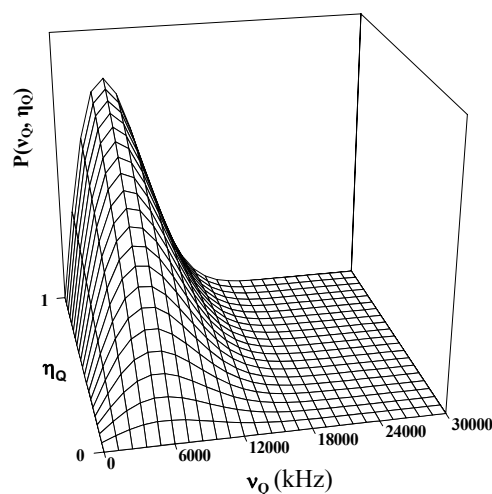


Figure 23 : Distribution de Czjzek correspondante (paramètres $d=5$ et $\sigma=5800$ kHz).

On constate donc que pour les verres riches en CsCl, il est possible d'utiliser les distributions de Czjzek pour déconvoluer les raies obtenues. Ce type de distribution présente souvent un bon accord avec les spectres expérimentaux lorsque le gallium se trouve en coordinence élevée, rencontrée dans les matériaux plus ioniques. Ceci explique donc que ce modèle s'applique aux échantillons riches en ions chlorures, dont on sait qu'ils se lient préférentiellement aux atomes de gallium [40, 41].

4.2.3.4 Simulation: cas des verres pauvres en CsCl

L'utilisation des distributions de Czjzek s'avère en revanche inadaptée pour rendre compte de la forme de raie obtenue dans le cas des verres à faible taux de CsCl et plus généralement des autres verres de sulfures de gallium, comme le montre la figure 21. Cette forme de raie particulière est également continue et lissée et semble donc elle aussi être due à une distribution de paramètres quadripolaires.

Notons qu'il existe d'autres noyaux quadripolaires pour lesquels l'utilisation de distribution de type Czjzek ne convient pas. Citons les cas du bore (noyau ^{11}B , $I = 3/2$) et de l'oxygène (noyau ^{17}O , $I = 5/2$) qui sont faiblement coordonnés, dans un environnement de basse symétrie, et qui forment des liaisons très directionnelles avec leurs voisins. Il est alors intéressant de noter la forme de raie Ga particulière est obtenue pour les verres pour lesquels la concentration en chlorures est faible voire nulle. Les matrices vitreuses présentent dans ce cas un net caractère covalent qui le rapproche du comportement de l'oxygène et du bore dans des silicates ou de phosphates.

En effet le gallium s'organise de manière tétraédrique dans les verres de sulfures [42]. La formation d'un tétraèdre $[\text{GaS}_4]$ implique l'existence d'une liaison dative s'ajoutant aux trois autres

liaisons covalentes gallium-soufre [42]. Le tétraèdre ainsi formé n'est alors pas parfaitement régulier, comme en témoigne la forme de raie large et complexe obtenue pour Ga_2S_3 cristallin (figure 27, paragraphe 4.2.3.6). Pour rendre compte d'une telle symétrie autour du gallium, il faudrait définir une distribution, par exemple de type gaussienne, centrée autour d'une valeur particulière du paramètre η_Q .

Comme le montre la figure 21, la même forme de raie a été obtenue pour le verre GaLaS, du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, préparé par D. Hewak du laboratoire Optoelectronics Research Centre de l'Université de Southampton [43], laboratoire réputé pour l'étude et la mise en forme de verres dans ce système. Ces verres sont remarquables pour leurs hautes températures caractéristiques ($T_g \sim 560^\circ\text{C}$) et leur grande stabilité thermique face à la dévitrification. Aussi il est intéressant de constater que la forme de raie obtenue pour ce verre est du même type que celle rencontrée dans les autres verres à base de sulfures de gallium. Nous sommes donc convaincus à ce stade que cette forme de raie d'un nouveau type résulte d'une distribution de paramètres quadripolaires $P(v_Q, \eta_Q)$ qui peut être considérée comme un modèle à part entière. Le travail permettant de décrire pleinement ce modèle est en cours, en collaboration avec G. Le Caër de l'Institut de Physique de Rennes et D. Massiot du CEMHTI d'Orléans.

4.2.3.5 Discussion

Notons que pour les verres contenant plus de 25 % mol de CsCl dans la série $G_{25} G_{75-x} C_x$ étudiée, on n'observe plus d'évolution de la forme de raie du gallium par comparaison à celle obtenue pour la composition $G_{25} G_{50} C_{25}$: l'environnement du gallium n'évolue donc plus, même pour des verres plus riches en CsCl.

Considérons alors les verres $G_{25} G_{75}$ et $G_{25} G_{50} C_{25}$ comme deux situations limites, on obtient un système pseudo-binaire comme représenté sur le diagramme au-dessus du tableau 2. Les spectres des verres de la série $G_{25} G_{75-x} C_x$ sont représentés sur la figure 24 avec leur reconstruction respective à partir d'une combinaison linéaire des formes de raies « limites » considérées chacune comme modèle. On constate alors que les poids utilisés dans la somme pondérée pour reconstruire les raies, reportés dans le tableau 2, correspondent aux mêmes poids relatifs permettant de retrouver la composition du verre à partir de celles des verres « limites ».

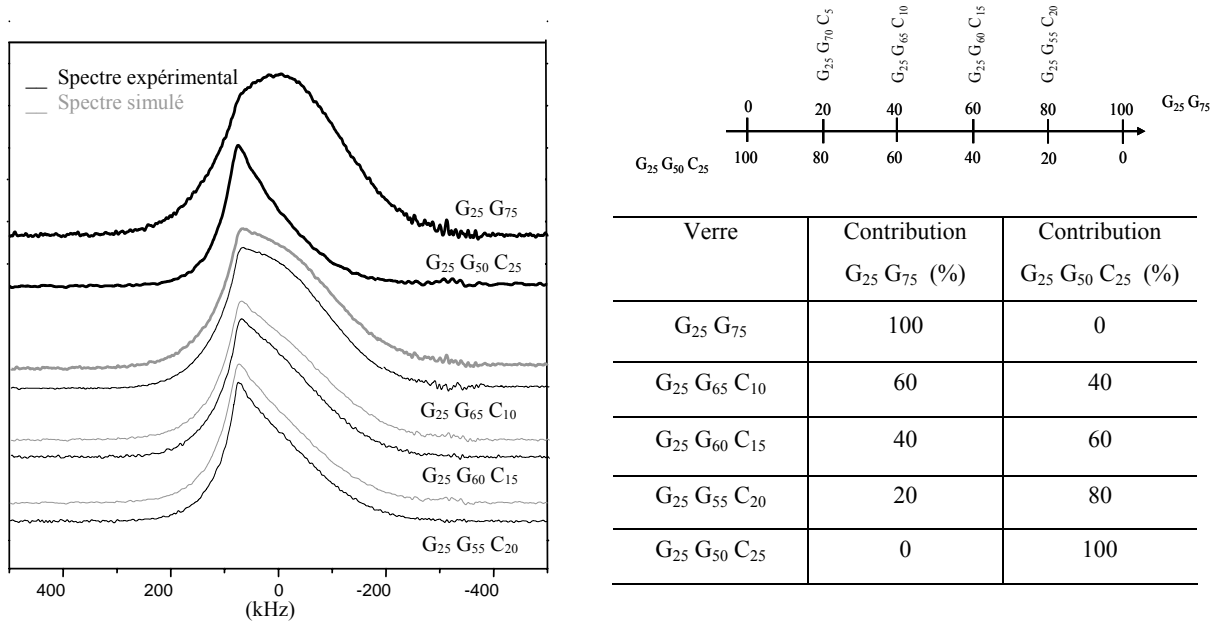


Figure 24 : Simulation des spectres des verres à faible teneur en CsCl.

Tableau 2 : Contributions utilisées pour la simulation des spectres.

Cette reconstruction de forme de raie à partir des deux cas « limites » semble donc indiquer que nous sommes en présence de deux types d'environnement bien distincts autour du gallium: dans un cas ce dernier sera uniquement entouré d'atomes de soufre, tel que dans le verre $G_{25} G_{75}$; dans l'autre cas son environnement sera constitué de chlore et de soufre, tel que dans le verre $G_{25} G_{50} C_{25}$.

Nous avons ensuite élargi notre étude à d'autres compositions du système vitreux. En comparant les spectres obtenus pour deux verres contenant 35 % mol de Ga_2S_3 et 30 et 40 % mol de CsCl (figure 25) ainsi que ceux obtenus pour deux verres à teneurs égales en CsCl et différentes en gallium (figure 26) sans oublier ceux présentés figure 21, on s'aperçoit que la forme de raie peut être corrélée au rapport Cl/Ga (% at.) dans ces verres. En effet, en se reportant au tableau 3, on remarque que pour un rapport Cl/Ga supérieur à 0,6, la forme de la raie obtenue peut être déconvoluée par une distribution de type Czjzek. Et lorsque celui-ci est inférieur à 0,5, la forme de raie s'approche de celle observée pour les verres sans chlorures. On constate alors une transition de l'environnement du gallium autour d'une plage de valeur du rapport Cl/Ga entre 0,5 et 0,6.

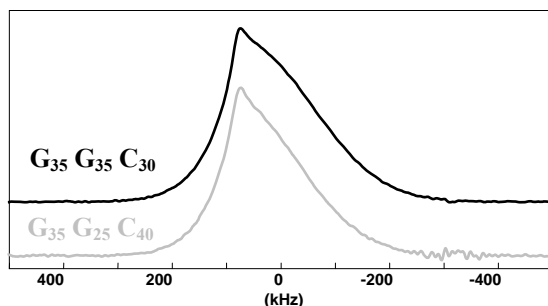


Figure 25 : Spectres RMN ^{71}Ga des compositions $\text{G}_{35}\text{G}_{35}\text{C}_{30}$ et $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40}$.

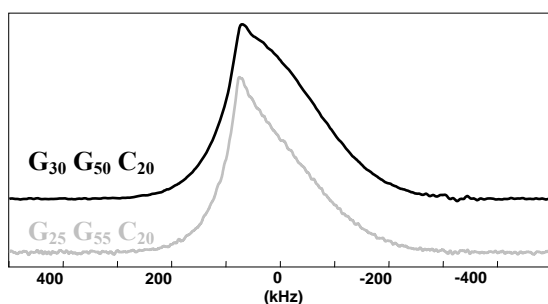


Figure 26 : Spectres RMN ^{71}Ga des compositions $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ et $\text{G}_{25}\text{G}_{55}\text{C}_{20}$.

| Verres | Cl/Ga |
|---|-------|
| $\text{G}_{25}\text{G}_{75}$ | 0,00 |
| $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ | 0,20 |
| $\text{G}_{25}\text{G}_{60}\text{C}_{15}$ | 0,30 |
| $\text{G}_{25}\text{G}_{55}\text{C}_{20}$ | 0,40 |
| $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ | 0,33 |
| $\text{G}_{35}\text{G}_{35}\text{C}_{30}$ | 0,43 |
| $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40}$ | 0,57 |
| $\text{G}_{25}\text{G}_{50}\text{C}_{25}$ | 0,50 |
| $\text{G}_{25}\text{G}_{37,5}\text{C}_{37,5}$ | 0,75 |
| $\text{G}_{15}\text{G}_{45}\text{C}_{40}$ | 1,33 |
| $\text{G}_{25}\text{G}_{25}\text{C}_{50}$ | 1,00 |

Tableau 3 : Rapport atomique Cl/Ga en fonction de la composition.

Il est également intéressant de constater qu'il n'a jamais été possible de fabriquer de vitrocéramique à partir de verres présentant un rapport Cl/Ga supérieur à 0,6. Autrement dit l'addition de chlorures en grande quantité à ces verres tend à stabiliser le gallium en modifiant son environnement. Quant aux verres dont le rapport est inférieur à 0,5, de rapides essais complémentaires sur plusieurs compositions ont montré qu'ils cristallisaient systématiquement. Ces remarques peuvent également être reliées aux observations faites par diffraction de rayons X (paragraphe 4.1), à savoir que le gallium cristallise sous forme de sulfure de gallium Ga_2S_3 dans ces matériaux.

4.2.3.6 Etude en fonction du temps de traitement thermique

Le suivi du processus de cristallisation par RMN du ^{71}Ga a été mené à partir du verre de composition $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$. Les enregistrements ont été effectués sur les mêmes échantillons que ceux étudiés par RMN ^{133}Cs . Les spectres obtenus en fonction de la durée de traitement thermique sont présentés sur la figure 27. Deux échantillons ont de plus été recuits à $T_g + 20^\circ\text{C}$ durant 225h et 350h afin d'observer l'évolution de l'environnement du gallium dans ces conditions extrêmes.

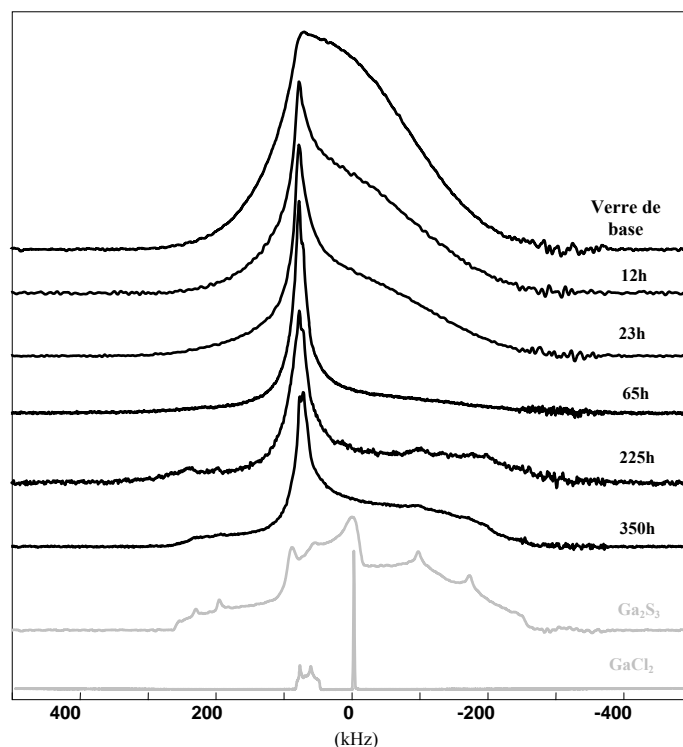


Figure 27: Spectres RMN ^{71}Ga du verre de base $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ et des vitrocéramiques en fonction du temps de traitement thermique à $T_g + 20^\circ\text{C}$.

Comme il peut être observé sur la figure 27, une raie fine caractéristique d'un état cristallisé émerge du massif dès 12 heures de traitement thermique. On remarque une évolution spectrale continue jusqu'à 65h de recuit avec un accroissement de la composante fine et une diminution du poids relatif (massif caractéristique) de la phase amorphe. On a donc une structuration autour du gallium dès le début du traitement thermique, confirmant les observations faites par diffraction de rayons X (paragraphe 4.1). Les cristallites observées par microscopie électronique (paragraphe 3.2) aux temps courts de recuit, responsables des pertes par diffusion observées dans le visible (figure 8, paragraphe 3.3) et dont la formation est associée au premier pic de cristallisation observé par analyse thermique (figure 10, paragraphe 3.4) contiennent donc du gallium.

Cependant la RMN montre qu'il ne s'agit que d'une structuration de l'environnement autour du gallium, encore imparfaite comme en atteste la forme de la raie fine qui peut être reconstruite à partir d'une distribution de Czjzek avec une faible valeur de σ . Pour les temps de recuit les plus longs, on observe une restructuration de la composante large correspondant à la cristallisation dans sa totalité de l'échantillon, tel que l'illustre le cliché MEB (figure 6, paragraphe 3.2.1). La forme de raie alors enregistrée ressemble à celle obtenue sur Ga_2S_3 cristallin. Le spectre enregistré sur des cristaux GaCl_2 semble lui beaucoup plus éloigné. Notons que dans ces cristaux le gallium se trouve dans deux types d'environnement : tétraédrique et octaédrique. On peut écarter l'hypothèse de l'existence de cristaux de chlorures de gallium dans ces matériaux.

Rappelons que la RMN est une technique d'analyse quantitative. Aussi lorsqu'un modèle de distribution de paramètres quadripolaires aura été mis en place pour rendre compte de la forme de la raie observée sur ces spectres RMN ^{71}Ga , il sera alors possible de déterminer le poids relatif de la phase cristallisée et de la phase amorphe en fonction du temps de recuit.

4.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une méthode d'analyse structurale de type vibrationnel reposant sur la diffusion élastique ou inélastique d'une onde incidente sur un matériau. Elle consiste en l'analyse des modes normaux de vibration correspondant aux transitions de vibration ou de rotation d'espèces ou d'entités structurales diffusantes. La mesure des différences de fréquence entre la radiation incidente et diffusée constitue alors le spectre Raman. Une description plus détaillée de la théorie liée à cette méthode d'analyse est donnée dans l'Annexe II.

4.3.1 Cas des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$

Dans les verres de sulfure de germanium, il existe quatre modes normaux de vibrations bien distincts des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ donnant naissance en spectroscopie Raman à quatre bandes. Les quatre modes internes de vibration observés dans des tétraèdres $[\text{XY}_4]$ sont représentés sur la figure 28 :

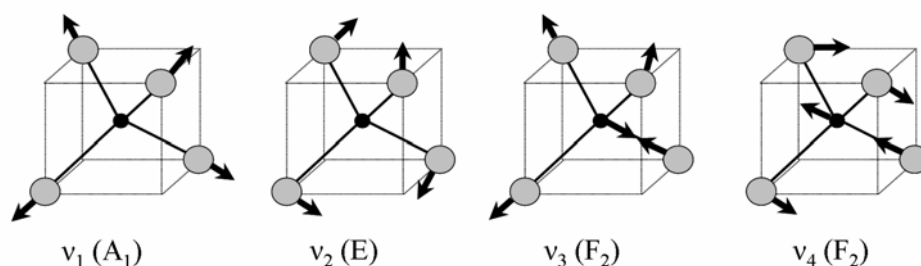


Figure 28 : Modes normaux de vibration internes dans un tétraèdre XY_4 isolé.

L'absorption fondamentale du réseau est centrée sur 340 cm^{-1} [44, 45], c'est le mode ν_1 , prépondérant en Raman et correspondant à une vibration d'élongation symétrique des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$. Les liaisons dans les tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$ sont également soumises à des vibrations de déformation symétrique (ν_2), d'élongation antisymétrique (ν_3) et de déformation antisymétrique (ν_4) [44].

Dans le composé Ga_2S_3 cristallisé, le gallium s'organise également de manière tétraédrique sous la forme $[\text{GaS}_4]$ [46, 47]. Trois des quatre soufres formant le tétraèdre sont connectés à trois atomes de gallium différents, dont une de ces liaisons est dative, tandis que le soufre restant est connecté seulement à deux atomes de gallium. Ceci rend notamment la formation de Ga_2S_3 vitreux difficile.

La figure 29 présente les spectres Raman normalisés des verres GeS_2 et $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{17}(\text{GeS}_2)_{83}$. Ils ont été enregistrés entre 100 et 600 cm^{-1} avec un appareil Micro-Raman Renishaw à l'Institut de

Physique de l'Université de São Paulo (USP-São Carlos). L'excitation provient d'un laser He-Ne opérant à 632,8 nm. Les mesures ont été réalisées directement sur les échantillons vitreux massifs.

Les deux unités structurales de base constituant le réseau des verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ sont les tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{GaS}_4]$. Les masses atomiques du gallium et du germanium sont proches ($M_{\text{Ga}} = 69,72 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{Ge}} = 71,61 \text{ g/mol}$), les fréquences de vibration des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{GaS}_4]$ en spectroscopie Raman seront donc voisines, conduisant à une superposition des bandes. La principale bande observée en Raman pour les verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, située à 340 cm^{-1} , correspond au recouvrement des modes de vibration d'élongation symétrique $\nu_1(A_1)$ des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{GaS}_4]$.

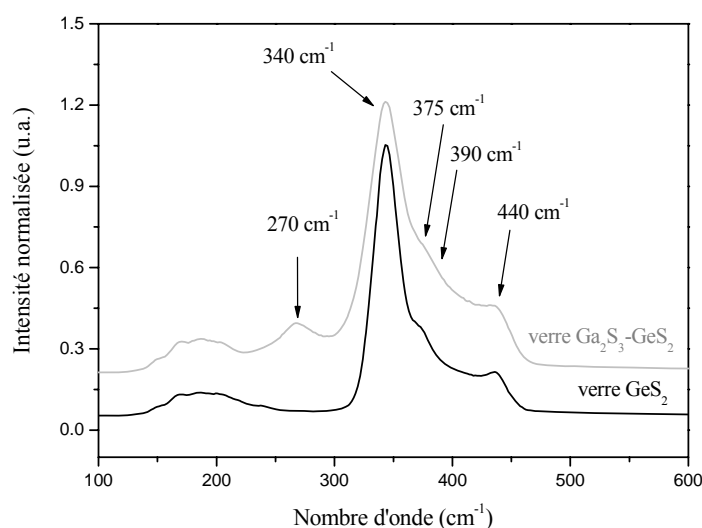


Figure 29 : Spectres Raman normalisés des verres GeS_2 et $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{17}(\text{GeS}_2)_{83}$.

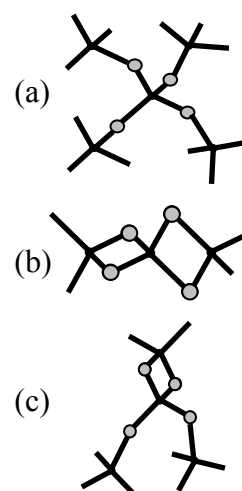


Figure 30 : Connexions possibles entre tétraèdres XY_4 : sommets partagés (a), arêtes partagées (b) et arête et sommets partagés (c).

De manière analogue aux verres GeS_2 , ces tétraèdres sont principalement connectés entre eux par les sommets, comme l'illustre la figure 30 (a). Ce type de connexion est à l'origine d'une bande située à $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$.

Un épaulement est généralement observé à 370 cm^{-1} : il est connu pour être la bande compagnon (A_c) [48] et serait due à la vibration Ge-S associant deux tétraèdres connectés par une arête (figure 30 (b)). L'attribution de cette bande reste toutefois controversée [49]. La vibration de tétraèdres possédant au moins un soufre non pontant peut également donner naissance à une bande située à 375 cm^{-1} [42].

Par analogie avec la bande à 258 cm^{-1} observée pour les verres GeS_2 et attribuée aux vibrations des liaisons homopolaires Ge-Ge [50], on observera également pour les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ une bande située à $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la vibration des liaisons homopolaires de type éthane $\text{S}_3\text{Ge}(\text{Ga})\text{-(Ga)GeS}_3$ [42].

Du fait des masses atomiques proches des atomes de gallium et de germanium, il est impossible de différencier les liaisons Ge-Ge des liaisons Ge-Ga ou Ga-Ga en spectroscopie Raman. Tver'yanovich assigne la bande à 270 cm^{-1} à la vibration d'élongation de liaisons Ga-Ga dans des unités $\text{Ga}_2\text{S}_{6/2}$ par analogie avec le verre GeS_2 [51]. Par ailleurs, Loireau-Lozac'h a montré par spectroscopie XAFS l'existence de liaisons Ge-Ga mais a exclu celle de liaisons Ga-Ga [52].

4.3.2 Cas des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$

Les spectres Raman des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ ont été enregistrés dans les mêmes conditions sur le même appareil. Les spectres obtenus pour les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ sont présentés sur la figure 31.

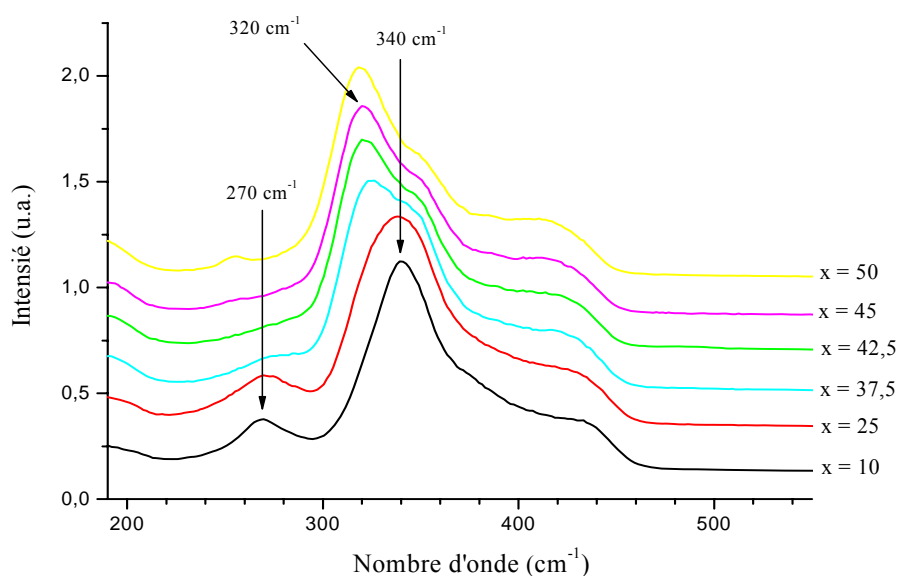


Figure 31 : Spectres Raman de la série d'échantillons $\text{Ga}_{25} - \text{G}_{75-x} - \text{C}_x$.

Il a été vu précédemment que l'introduction de CsCl dans les verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ se traduit par la formation de complexes anioniques $[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]^-$ localisés en bout de chaînes de tétraèdres $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$. Comme le montre le diagramme ternaire du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ (chapitre 2, paragraphe 3.1), GeS_2 seul ne forme pas de verre avec CsCl. De plus, la quantité de CsCl incorporée aux verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ dépend de la quantité de gallium : plus il y a de gallium, plus il est possible d'incorporer du CsCl à la matrice. De manière plus générale, on parlera d'entités structurales mixtes $[\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x]$ avec x pouvant varier de 0 à 4 selon les proportions de gallium et CsCl en présence dans le matériau. Lorsque deux de ces entités sont suffisamment proches l'une de l'autre, elles forment, par partage d'une arête, un dimère $[\text{Ga}_2\text{S}_2\text{S}_{2/2}\text{Cl}_2]$ qui sera connecté au réseau par 2 sulfures pontants [53].

On observe sur la figure 31 la diminution de la bande située à 270 cm^{-1} pour les compositions les plus riches en CsCl. Rappelons que cette bande est attribuée à la vibration Ga-Ga dans les dimères

$\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3$. L'addition croissante de CsCl au réseau vitreux tend en effet à substituer ces dimères par des unités $\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x$.

Dans la région $290\text{-}360\text{ cm}^{-1}$, on observe à partir de $x = 37,5$ l'apparition d'une bande dont le maximum est centré sur 320 cm^{-1} et dont l'intensité croît rapidement lorsque x augmente. L'épaule observée à 340 cm^{-1} correspond à la bande principale observée pour $x < 25$ et attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Ge(Ga)-S dans les tétraèdres. Quand peu de CsCl est introduit au réseau, la probabilité que les unités $[\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x]$ formées se rencontrent est faible, limitant la formation des entités $\text{Ga}_2\text{S}_{6-x}\text{Cl}_x$. Notons que le mode de vibration ν_1 des tétraèdres $[\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x]$ doit être proche de celui des tétraèdres $[\text{GaS}_4]$, chlore et soufre possédant des masses atomiques très proches ($M_S = 32,06\text{ g/mol}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,45\text{ g/mol}$). Pour $x > 25$, la quantité de CsCl introduite devient suffisante pour que des unités $[\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x]$ se rencontrent et forment alors des entités $\text{Ga}_2\text{S}_{6-x}\text{Cl}_x$, dont la bande caractéristique est centrée sur 320 cm^{-1} [53].

Notons également qu'aucune bande n'est observée aux alentours de 480 cm^{-1} , signifiant l'absence de courtes chaînes de soufre ou encore d'anneaux S_8 dans ces verres.

L'étude par spectroscopie Raman des vitrocéramiques étudiées ici n'a malheureusement pas pu être menée à terme à ce jour. Les résultats présentés ici, conformes à ceux déjà reportés dans la littérature [41, 51, 54], apportent cependant un bon aperçu de la structure du réseau des verres de base et notamment de l'influence sur ces derniers de l'incorporation de CsCl en quantité croissante.

4.4. Conclusion

La spectroscopie Raman a confirmé la structure en chaînes de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ et $[\text{GeS}_4]$ interconnectés constituant le réseau des verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. L'addition du composé ionique CsCl à la matrice covalente $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ se traduit par la formation de complexes anioniques $[\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}]^-$ non-pontants auprès desquels seront localisés des cations césium Cs^+ afin de compenser la différence de charge. L'étude par spectroscopie RMN du noyau ^{133}Cs a confirmé le caractère amorphe de son environnement dans la matrice. Il a également été observé que lorsque le verre est riche en CsCl, les spectres RMN ^{71}Ga déconvolués en utilisant des distributions de type Czjzek, indiquent un environnement du gallium à caractère plus ionique, avec une coordinence élevée. Au contraire, pour les verres à concentration en CsCl faible voire nulle, le gallium se trouve dans un environnement plus covalent, de faible coordinence. La forme de raie obtenue dans ce cas-ci, de part sa forme jamais rencontrée et décrite, fait appel à un nouveau modèle de reconstruction restant à définir. Il est intéressant de noter que cette forme de raie a été observée sur de nombreux verres à base de sulfures de gallium.

L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire sur les noyaux ^{133}Cs et ^{71}Ga dans les vitrocéramiques du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ s'est révélée très complémentaire de l'analyse par

diffraction des rayons X. L'existence de deux régimes a ainsi pu être mise en évidence au cours du processus de cristallisation au sein de ce matériau.

Le gallium joue le rôle d'agent de nucléation et cristallise sous la forme de Ga_2S_3 au cours du premier régime. Celui-ci correspond à de courts temps de recuit et conduit à l'obtention de vitrocéramiques transparentes. Le second régime apparaît quant à lui après de plus longs traitements thermiques et est caractérisé par l'incorporation du césium dans la phase cristalline qui n'a pu être identifiée clairement à partir des bases de données cristallographiques. Le matériau est à ce stade de recuit totalement opaque du fait du nombre et de la taille des cristallites.

5. Propriétés mécaniques

Bien que notre motivation finale porte sur l'exaltation de la luminescence d'ions de terres rares dans ces matériaux, nous avons également étudié les propriétés mécaniques des vitrocéramiques préparées. Une amélioration du comportement mécanique de ces matériaux composites est en effet généralement attendue par comparaison à celui du verre de base. Nous avons ainsi mesuré leur coefficient de dilatation thermique, leur dureté ainsi que leur ténacité en fonction des traitements thermiques appliqués.

5.1. Dureté Vickers (H_v)

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui, c'est-à-dire sa résistance à la déformation. Cette notion intuitive de dureté est bien connue mais sa quantification est délicate. Il existe ainsi différentes échelles de dureté, en fonction de la méthode employée. Nous avons utilisé la dureté Vickers H_v pour nos mesures.

Le principe de la dureté Vickers est le suivant : on applique sur une surface polie et plane de l'échantillon une force constante pendant un temps t à l'aide d'un poinçon appelé indenteur. Dans la méthode Vickers, l'indenteur est une pyramide en diamant à base carrée dont l'angle au sommet entre deux faces triangulaires vaut 136° . Les essais d'indentation ont été réalisés à l'aide d'un duromètre Matzuzawa.

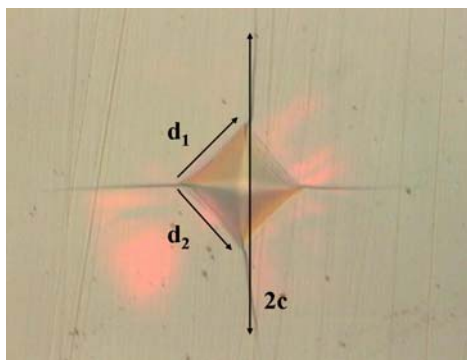


Figure 32 : Micrographie d'une déformation d'un verre après indentation Vickers.

Les essais de microdureté ont été réalisés sous très faible charge ($m = 100\text{g}$) pour une durée $t = 5\text{ s}$. Les dimensions de l’empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l’aide du microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface. Une dizaine de mesures sont réalisées pour chaque échantillon, en moyennant les valeurs obtenues, on accède alors à la dureté et la ténacité de chacun.

Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer la longueur d de la diagonale de la base carrée de l’empreinte. En pratique, la valeur moyenne des longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales (figure 32) est mesurée et permet à l’appareil de calculer directement la dureté selon l’équation 10:

$$H_v = \frac{p}{S} = \frac{2p \cdot \sin(\theta/2)}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{p}{d^2} \quad (\text{Équation 10})$$

Avec p : charge d’indentation (N)

S : surface de l’empreinte (mm^2)

d : valeur moyenne de la diagonale de l’empreinte (μm)

θ : valeur de l’angle du sommet du diamant = 136°

Afin d’élargir la comparaison à d’autres matériaux, il est nécessaire de définir la dureté Meyer par le rapport :

$$H_m = \frac{p}{2a^2} \quad \text{et} \quad H_v = 1,854 \cdot H_m \quad (\text{Équations 11 et 12})$$

Avec p : charge appliquée par l’indenteur (N)

$2a$: longueur de la diagonale de l’indentation (m)

5.2. Ténacité (K_c)

La ténacité K_c caractérise la résistance à la rupture d’un matériau en présence d’une fissure. Cette notion est très utilisée dans le cas des matériaux isotropes tels que les verres mais sa quantification est également délicate notamment pour les matériaux composites présentant un caractère hétérogène et anisotrope. La mécanique de l’endommagement, bien qu’assez lourde d’emploi, constitue pour ces matériaux un moyen de définir ce comportement avec précision. En général, un matériau tenace est peu fragile.

La ténacité est estimée en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ à partir de l’équation proposée par B.R. Lawn et D.B. Marshall [55] :

$$K_c = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H_m} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{p}{c^{3/2}} \right) \quad (\text{Équation 12})$$

Avec K_c : ténacité par indentation ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

E : module d’Young (GPa)

H_m : dureté Meyer (GPa)

p : charge d'indentation (N)

c : demi-longueur de fissure (m)

L'indice de fragilité est un autre paramètre de comparaison entre les différentes compositions vitreuses, il est défini par :

$$B = \frac{H_v / 0,927}{K_c} \quad (\text{Équation 13})$$

Ces critères restent relativement subjectifs et ne peuvent être utilisés qu'à titre de comparaison pour des classes de matériaux similaires ayant subi des tests mécaniques identiques. Ceci est notamment applicable aux verres de chalcogénures qui possèdent de basses températures de transition vitreuse. Il a en effet été démontré que les mesures de propriétés mécaniques peuvent fortement évoluer en fonction de la température ambiante et des durées d'expérimentations [56-58].

5.3. Résultats et discussion

Les coefficients de dilatation thermique α mesurés sur les verres et vitrocéramiques par analyse thermomécanique (TMA) sont reportés dans le tableau 1 ci-dessous, tout comme les duretés H_v et les ténacités K_c obtenues par microindentation Vickers.

| Matériau | | | α ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) | H_v ($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$) | K_c ($\text{MPa} \cdot \text{mm}^{1/2}$) |
|------------------------|--|-----|--|---|---|
| $G_{25} G_{65} C_{10}$ | Verre de base | | 12,2 | 208 | 0,458 |
| | Recuit à $T_g + 20^\circ\text{C}$ | 23h | 11,3 | 153 | 0,481 |
| | | 36h | 10,4 | 138,1 | 0,526 |
| $G_{30} G_{50} C_{20}$ | Verre de base | | 14,9 | 197,9 | 0,503 |
| | Recuit 1h30 à $T_g + 50^\circ\text{C}$ * | | 12,9 | 107,4 | 0,627 |
| $G_{35} G_{35} C_{30}$ | Verre de base | | 16,0 | 164,9 | 0,382 |
| | Recuit à 3h $T_g + 50^\circ\text{C}$ ** | | 16,3 | 157,3 | 0,369 |
| $G_{35} G_{25} C_{40}$ | Verre de base | | 22,6 | 117,9 | 0,405 |
| | Recuit à 5h $T_g + 50^\circ\text{C}$ ** | | 22,6 | 145,6 | 0,450 |

* : précédé d'un traitement de nucléation de 4h à $T_g + 20^\circ\text{C}$.

** : précédé d'un traitement de nucléation de 15h à $T_g + 50^\circ\text{C}$.

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques des verres et vitrocéramiques du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

Quelques soient les traitements thermiques appliqués, indiqués dans le tableau 4, les vitrocéramiques conservent une excellente transparence dans le domaine infrarouge. Elles sont en revanche partiellement opaques dans le visible.

Les valeurs du coefficient de dilatation thermique, déterminées par TMA, sur les verres contenant 30 et 40 % mol de CsCl ne montrent pas d'évolution avant et après traitement thermique. En revanche, entre les verres et vitrocéramiques contenant 10 et 20 % mol de CsCl, une diminution du coefficient de dilatation thermique de $\sim 2.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ est observée.

La dureté H_v ainsi que la ténacité K_{Ic} de ces matériaux ont été déterminés par microindentation Vickers, en appliquant une faible charge de 100g durant 5s. Une augmentation significative de la ténacité, correspondant à la résistance aux propagations d'une fissure dans un matériau, est observée pour 3 des 4 compositions étudiées entre le verre de base et la vitrocéramique. Seule la composition $G_{35} G_{35} C_{30}$ présente en effet une légère diminution de K_{Ic} après traitement thermique.

Par la diminution du coefficient de dilatation thermique α et l'augmentation significative de la ténacité K_{Ic} observées sur les vitrocéramiques $G_{25} G_{65} C_{10}$ et $G_{30} G_{50} C_{20}$ par comparaison à celles de leur verre de base respectif, on peut supposer que le matériau formé présente une résistance aux chocs thermiques améliorée.

Quant à la dureté H_v , mise à part la composition contenant 40 % mol pour laquelle une augmentation significative est observée, toutes les autres compositions présentent une réduction de celle-ci après traitement thermique. Ce résultat peut être expliqué par un abaissement de la réticulation du réseau vitreux provoqué par la formation des cristallites, conduisant alors à une matrice plus molle.

En conclusion à cette étude de comportement mécanique, des résultats encourageants ont été obtenus avec notamment une amélioration notable de la résistance à la propagation des fissures pour deux des quatre compositions étudiées. L'amélioration des propriétés mécaniques des deux autres compositions est en revanche moins évidente. Des caractérisations plus approfondies telles que la détermination du module d'Young E , du module de cisaillement G et/ou du coefficient de Poisson ν (paramètres déterminés par échographie ultrasonore) pourraient être envisagées.

6. Conclusion

Pour la première fois des vitrocéramiques ont été préparée de manière contrôlée et reproductible à partir de plusieurs compositions dans le système vitreux $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Des cristallites de taille homogène et uniformément dispersées dans la matrice amorphe ont été observées par microscopie électronique. Des traitements thermiques appropriés des verres de base ont conduit à l'obtention de matériaux conservant une excellente transparence du visible au moyen infrarouge.

Les études menées par diffraction de rayons X et résonance magnétique nucléaire à l'état solide ont mis en évidence le rôle joué par le gallium comme agent de nucléation dans ces verres. Une phase cristalline de sulfure de gallium Ga_2S_3 apparaît au cours d'un premier régime de cristallisation durant lequel la transparence du matériau est conservée. Ces mêmes techniques d'analyse structurale ont montré l'incorporation du césium pour des temps plus longs de recuit, caractérisant un second régime de cristallisation au cours duquel le matériau devient totalement opaque à cause des pertes optiques par diffusion. Il est intéressant de noter que le chlorure de césium CsCl ne joue ici pas de rôle

prépondérant dans le processus de cristallisation alors qu'il agit comme agent de nucléation dans les verres du système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

Enfin, une amélioration du comportement mécanique a été observée pour deux vitrocéramiques transparentes de compositions différentes par comparaison à celui des verres de base.

7. Références

- [1] **L. Calvez**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2006).
- [2] **V. Seznec**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2006).
- [3] **G. Delaizir**, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes (2007).
- [4] **M. Guignard**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2005).
- [5] **D. Turnbull and J. C. Fisher**, Rate of Nucleation in Condensed Systems. *The Journal of Chemical Physics* 17 (1949) 71.
- [6] **M. Volmer and A. Weber**, Klimbildung in übersättigten gebilden. *Z. Phys. Chem.* 119 (1926) 277.
- [7] **M. C. Weinberg and E. D. Zanotto**, Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: Homogeneous crystal nucleation in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 108 (1989) 99.
- [8] **E. D. Zanotto and P. F. James**, Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 74 (1985) 373.
- [9] **V. M. Fokin, O. V. Potapov, C. R. Chinaglia and E. D. Zanotto**, The effect of pre-existing crystals on the crystallization kinetics of a soda-lime-silica glass. The courtyard phenomenon. *Journal of Non-Crystalline Solids* 258 (1999) 180.
- [10] **R. Müller, E. D. Zanotto and V. M. Fokin**, Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 274 (2000) 208.
- [11] **P. F. James**, Kinetics of crystal nucleation in lithium disilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 15 (1974) 95.
- [12] **D. Kashchiev**, Nucleation: basic theory with applications, Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford (2000).
- [13] **K. A. Jackson, D. R. Uhlmann and J. D. Hunt**, On the nature of crystal growth from the melt. *Journal of Crystal Growth* 1 (1967) 1.
- [14] **M. Volmer and M. Marder**, Zur theorie der linearen kristallisationsgeschwindigkeit. *Z. Phys. Chem.* 154 (1931).
- [15] **D. Turnbull and M. H. Cohen** In: **J. D. Mackenzie**, *Modern aspects of the vitreous state*, Butterworth, London (1960).
- [16] **C. S. Ray, D. E. Day, W. Huang, K. Lakshmi Narayan, T. S. Cull and K. F. Kelton**, Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystal. Solids* 204 (1996) 1.
- [17] **C. S. Ray, X. Fang and D. E. Day**, New Method for Determining the Nucleation and Crystal-Growth Rates in Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 865.
- [18] **L. Calvez, H. L. Ma, J. Lucas, P. Glouannec and X. H. Zhang**, Thermal analysis of RbI crystallization in the $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-RbI}$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4702.
- [19] **S. Z. Zhu, H. L. Ma, M. Matecki, X. H. Zhang, J. L. Adam and J. Lucas**, Controlled crystallization of $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glass for fabricating infrared transmitting glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 3309.

- [20] **L. Calvez, H. L. Ma, J. Lucas and X. H. Zhang**, Selenium-Based Glasses and Glass Ceramics Transmitting Light from the Visible to the Far-IR. *Advanced Materials* 19 (2007) 129.
- [21] **M. Rozé, L. Calvez, Y. Ledemi, M. Allix, G. Matzen and X. H. Zhang**, Optical and mechanical properties of glasses and glass-ceramics based on the Ge-Ga-Se system. *Journal of the American Ceramic Society* (2008) accepted.
- [22] **A. Abragam**, Les Principes du Magnétisme Nucléaire, Presses Universitaires de France, Paris (1961).
- [23] **K. J. D. Mackenzie and M. E. Smith**, Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials, (2002).
- [24] **D. K. Murray, J. W. Chang and J. F. Haw**, Conversion of methyl halides to hydrocarbons on basic zeolites: a discovery by in situ NMR. *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993) 4732.
- [25] **J. Skibsted, T. Vosegaard, H. Bildsoe and H. J. Jakobsen**, ^{133}Cs Chemical Shielding Anisotropies and Quadrupole Couplings from Magic-Angle Spinning NMR of Cesium Salts. *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 14872.
- [26] **E. L. Hahn**, Spin Echoes. *Physical Review* 80 (1950) 580.
- [27] **D. Massiot, B. Cote, F. Taulelle and J. P. Coutures**, Application of NMR Spectroscopy to cement Science, Gordon and Breach Publishers, (1994).
- [28] **D. Massiot, H. Thiele and A. Germanus**, *Bruker Rep.* 140 (1994) 43.
- [29] **D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson**, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* 40 (2002) 70.
- [30] **M. Hongli, L. Calvez, B. Bureau, M. Le Floch, X. Zhang and L. Jacques**, Crystallization study of infrared transmitting glass ceramics based on $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 968.
- [31] **R. E. Youngman and B. G. Aitken**, Gallium and aluminum NMR studies of cation speciation and structure property relationships in ternary tellurite glasses. *International Congress on Glass, 19th, Edinburgh, United Kingdom, July 1-6, 2001* (2001).
- [32] **B. Bureau**, Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans (1998).
- [33] **B. Bureau, H. Guerault, G. Silly, J. Y. Buzare and J. M. Greneche**, NMR investigation of mechanically milled nanostructured GaF_3 powders. *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999) L423.
- [34] **B. Bureau, G. Silly, Buzar, J. Y., B. Boulard and C. Legein**, Nuclear magnetic resonance quadrupolar parameters and short range order in disordered ionic fluorides. *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 5775.
- [35] **B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzare, C. Legein and D. Massiot**, From crystalline to glassy gallium fluoride materials: an NMR study of ^{69}Ga and ^{71}Ga quadrupolar nuclei. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 14 (1999) 181.
- [36] **G. Czjzek**, Distribution of nuclear quadrupole splittings of Fe in amorphous ferric fluorides: Structural implications. *Physical Review B* 25 (1982) 4908.
- [37] **G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J. P. Rebouillat and A. Liénard**, Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids. *Physical Review B* 23 (1981) 2513.

- [38] **G. Le Caer and R. A. Brand**, General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids. *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998) 10715.
- [39] **J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny and D. Massiot**, MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model. *Journal of Magnetic Resonance* 192 (2008) 244.
- [40] **Y. S. Tver'yanovich, V. V. Aleksandrov, I. V. Murin and E. G. Nedoshovenko**, Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 256-257 (1999) 237.
- [41] **Y. S. Tver'yanovich, M. Vlcek and A. Tverjanovich**, Formation of complex structural units and structure of some chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 333 (2004) 85.
- [42] **J. Heo, J. Min Yoon and S.-Y. Ryou**, Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La^{3+} in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 238 (1998) 115.
- [43] Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, site web: <http://www.orc.org.uk/index.html>.
- [44] **G. Lucovsky, J. P. deNeufville and F. L. Galeener**, Study of the optic modes of $\text{Ge}_{0.30}\text{S}_{0.70}$ glass by infrared and Raman spectroscopy. *Physical Review B* 9 (1974) 1591.
- [45] **G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Geils and H. A. Six**, Structural interpretation of the infrared and Raman spectra of glasses in the alloy system $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$. *Physical Review B* 10 (1974) 5134.
- [46] **G. Collin, J. Flahaut, M. Guittard and A.-M. Loireau-Lozach**, Preparation et structure de Ga_2S_3 type wurtzite lacunaire. *Materials Research Bulletin* 11 (1976) 285.
- [47] **J. Goodyear and G. A. Steigman**, The crystal structure of Ga_2S_3 . *Acta Crystallographica* 16 (1963) 946.
- [48] **S. Sugai**, Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses. *Physical Review B* 35 (1987) 1345.
- [49] **G. Lucovsky, C. K. Wong and W. B. Pollard**, Vibrational properties of glasses: Intermediate range order. *Journal of Non-Crystalline Solids* 59-60 (1983) 839.
- [50] **K. Nakamoto**, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 4th ed., Wiley, New York (1978).
- [51] **A. Tverjanovich, Y. S. Tveryanovich and S. Loheider**, Raman spectra of gallium sulfide based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 208 (1996) 49.
- [52] **A. M. Loireau-Lozac'h, F. Keller-Besrest and S. Bénazeth**, Short and Medium Range Order in Ga-Ge-S Glasses: An X-Ray Absorption Spectroscopy Study at Room and Low Temperatures. *Journal of Solid State Chemistry* 123 (1996) 60.
- [53] **T. Haizheng, Z. Xiujian, J. Chengbin, Y. Hui and M. Shun**, Raman scattering studies of the $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ glassy system. *Solid State Communications* 133 (2005) 327.
- [54] **Y. S. Tver'yanovitch, E. G. Nedoshovenko, V. V. Aleksandrov, E. Y. Turkina, A. S. Tver'yanovitch and I. A. Sokolov**, Chalcogenide glasses containing metal chlorides. *Glass Physics and Chemistry* 22 (1996) 9.
- [55] **B. R. Lawn and D. B. Marshall**, Hardness, Toughness, and Brittleness: An Indentation Analysis. *Journal of the American Ceramic Society* 62 (1979) 347.
- [56] **J. P. Guin**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2001).

[57] **J.-P. Guin, T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, I. Melscoet and J. Lucas**, Hardness, Toughness, and Scratchability of Germanium-Selenium Chalcogenide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 1545.

[58] **E. Le Bourhis, P. Gadaud, J. P. Guin, N. Tournier, X. H. Zhang, J. Lucas and T. Rouxel**, Temperature dependence of the mechanical behaviour of a GeAsSe glass. *Scripta Materialia* 45 (2001) 317.

Vitrocéramiques dans le système
 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$
dopées par des ions de terres rares

Sommaire

| | |
|--|------------|
| 1. Introduction | 110 |
| 2. Synthèses des verres et vitrocéramiques dopées par des ions de terres rares | 110 |
| 2.1. Les ions de terres rares - Rappels..... | 110 |
| 2.2. Purification des éléments | 113 |
| 2.3. Préparation des verres de base | 115 |
| 2.4. Préparation des vitrocéramiques | 115 |
| 3. Vitrocéramiques $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées Pr^{3+} | 116 |
| 3.1. Caractérisation des verres de bases | 116 |
| 3.1.1 Analyse thermique | 116 |
| 3.1.2 Spectroscopie d'absorption des verres de base..... | 117 |
| 3.2. Spectroscopie d'absorption des vitrocéramiques dopées Pr^{3+} | 117 |
| 3.3. Luminescence des ions Pr^{3+} dans les vitrocéramiques | 119 |
| 3.4. Discussion | 122 |
| 4. Vitrocéramiques $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées Nd^{3+} | 123 |
| 4.1. Analyse thermique | 123 |
| 4.2. Spectroscopie d'absorption du verre et des vitrocéramiques dopées Nd^{3+} | 123 |
| 4.3. Luminescence des ions Nd^{3+} dans les vitrocéramiques..... | 124 |
| 4.4. Discussion | 124 |
| 5. Conclusions et perspectives | 125 |
| 6. Références | 126 |

1. Introduction

Une des propriétés remarquables des verres de chalcogénures est leurs basses énergies de phonons. Elles sont de l'ordre de 350 cm^{-1} dans le cas des verres de sulfures alors qu'elles atteignent $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ dans les verres à base de silicates et ~ 500 à 600 cm^{-1} dans les verres de fluorures de métaux lourds. Les phonons sont responsables des désexcitations non-radiatives d'états excités d'entités optiquement actives telles que les ions de terres rares. Des émissions radiatives à hauts rendements quantiques sont alors attendues pour les verres à base de sulfures. Rappelons, comme il a été décrit au chapitre 2 (paragraphe 2.2), que l'addition de chlorures aux verres de sulfures n'affecte pas leur coupure multiphonon.

Notre objectif consiste à fabriquer des vitrocéramiques à base de sulfures dopées par des ions de terres rares. En générant dans ce type de matrice un environnement cristallin autour de ces ions actifs, on s'attend à observer de plus grandes sections efficaces d'émission et donc à induire une exaltation de la luminescence. Comme il a été noté dans le premier chapitre (paragraphe 5.3), peu d'études concernant la fabrication et la caractérisation de vitrocéramiques de chalc-halogénures dopées par des ions de terres rares ont été rapportées dans la littérature à ce jour. Les travaux présentés ici s'inscrivent dans la continuité d'études récentes réalisées au laboratoire Verres & Céramiques [1-3].

La matrice de base sélectionnée pour cette étude appartient au système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. L'obtention de verres dans ce système avec une frontière aux courtes longueurs d'onde décalée vers l'ultra-violet a été mise en évidence dans le second chapitre. Le chapitre précédent a montré, lui, qu'il est possible de fabriquer des vitrocéramiques homogènes à partir de ce même système. En s'appuyant sur ces résultats, nous allons à présent incorporer des ions de terres rares dans ces matériaux avec l'objectif de les intégrer dans des cristallites, le but étant d'obtenir à partir de ces matériaux des radiations lumineuses visibles exacerbées. Nous avons choisi pour cette étude l'ion praséodyme Pr^{3+} , cet ion peut en effet être excité optiquement à 488 nm , une radiation aujourd'hui facilement obtenue par des diodes laser commerciales. On espère ainsi générer une lumière jaune-orange. La combinaison de la lumière bleue de la diode non absorbée par les ions Pr^{3+} avec cette lumière jaune-orange pourrait alors amener un tel système à produire de la lumière blanche. Des essais ont également été menés en complément avec l'insertion d'ions néodyme Nd^{3+} .

2. Synthèses des verres et vitrocéramiques dopées par des ions de terres rares

2.1. Les ions de terres rares - Rappels

Le groupe des terres rares est composé de la famille des lanthanides, qui s'étend du lanthane La ($Z = 57$) au lutétium Lu ($Z = 71$), à laquelle on ajoute le scandium Sc et l'yttrium Y du fait de leurs

propriétés chimiques voisines. Ces éléments se trouvent le plus souvent sous la forme d'ions trivalents TR^{3+} de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^N$, N étant le nombre d'électrons de la couche f . Ces ions sont connus pour leurs propriétés magnétiques et surtout pour leurs propriétés de luminescence, leur conférant de nombreuses applications en optique. L'originalité de ces ions réside dans la faible expansion radiale de leurs orbitales $4f$. Celles-ci sont en effet écrantées par les couches externes $5s$ et $5p$. Les électrons de valence sont donc très peu sensibles à l'environnement chimique et les transitions issues des niveaux d'énergie de la configuration incomplète $4f$ engendrent des raies intenses (traduites par des bandes d'absorption et d'émission allant de l'UV à l'infrarouge moyen).

Les spectres optiques des ions de terres rares sont dus aux transitions entre niveaux appartenant à la configuration fondamentale $4f^N$. Les positions de ces niveaux résultent de la combinaison de différentes interactions : interaction électrons-noyau, répulsion coulombienne entre les électrons, couplage spin-orbite et interaction avec le champ cristallin. Les levées de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet de ces perturbations ainsi que les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentées sur la figure 1.

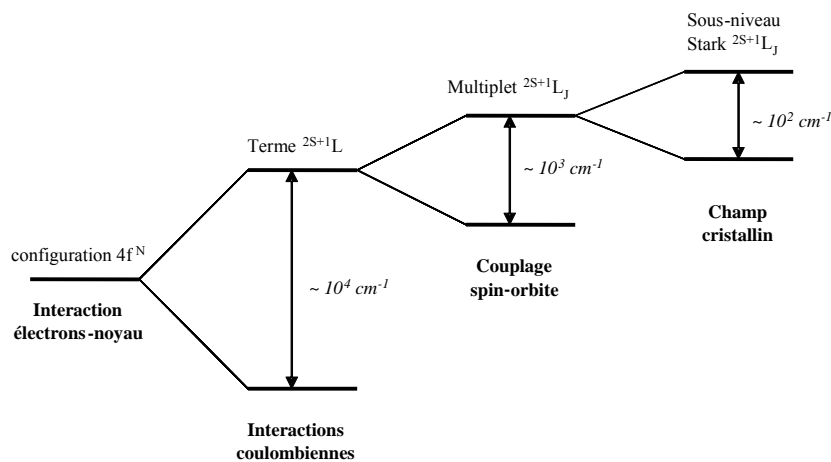


Figure 1 : Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare suivant la nature de l'interaction.

L'environnement de la terre rare influe non seulement sur l'éclatement des niveaux $2S+1L_J$ via le champ cristallin, mais également sur les probabilités des transitions entre ces niveaux. Ainsi, les sections efficaces d'absorption et d'émission sont différentes suivant la nature de la matrice : oxyde, fluorure ou chalcogénure, en fonction notamment de l'indice de réfraction et du caractère iono/covalent.

L'énergie de phonon de la matrice, définie par l'ensemble des vibrations entre les éléments constituant la matrice, joue également un rôle sur les propriétés d'émission des ions de terres rares. Les phonons peuvent désexciter les électrons des niveaux d'énergie ce qui se traduit par un rendement de fluorescence plus faible pour ces niveaux.

L'interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions électroniques entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines de ces transitions sont à l'origine du processus d'amplification optique.

Absorption

Soit une onde électromagnétique d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions de terres rares. Si les photons incidents ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion de terres rares, ce dernier passe alors à l'état excité. Les ions ne restent pas indéfiniment à l'état excité. Si il n'y a aucune sollicitation extérieure, ils vont retourner dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, selon deux processus possibles: un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

Emission

a) Emission spontanée

Dans ce cas, les ions restituent l'énergie absorbée par émission de lumière. C'est le phénomène d'émission spontanée décrit à la figure 2 (b). L'ion situé dans un état d'énergie supérieur se désexcite spontanément dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_0$.

b) Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. Cette amplification de photons est utilisée dans l'effet laser. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la figure 2 (c).

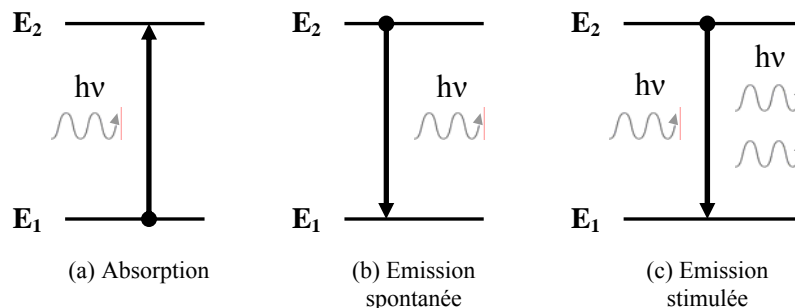


Figure 2 : Transitions entre deux niveaux d'énergie.

La relaxation multiphonon

Les ions peuvent se désexciter en dissipant l'énergie vers le réseau, par la création de phonons. Si l'énergie excédentaire est plus importante que l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément, d'où le terme de relaxation multiphonon. Il est supposé que ce sont les phonons de plus haute énergie qui entrent en jeu, de manière à en limiter le nombre participant à la transition. C'est au niveau de ces processus que les matrices à base de chalcogénures présentent un net avantage sur celles à base d'oxydes ou de fluorures. Les énergies de phonon étant plus faibles dans les verres de sulfures ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$), une désexcitation d'un niveau vers un autre fera appel à plus de phonons tandis que pour le même ion inséré dans une matrice d'oxydes ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) ou de fluorures ($\sim 500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$), la même désexcitation (entre les mêmes niveaux) en nécessitera moins et aura donc une probabilité plus forte de se produire.

2.2. Purification des éléments

Bien que les produits commerciaux de départ utilisés pour les synthèses de verres de chalcogénures soient de haute pureté ($\geq 5\text{N}$), ils nécessitent des purifications supplémentaires avant leur utilisation, en particulier lorsque le verre à synthétiser sera par la suite mis sous différentes formes selon l'application visée (préforme pour fibrage, cible pour dépôt de couche mince). L'un des principaux enjeux aux cours de la synthèse de verres de chalcogénures réside ainsi dans la purification des éléments de départ : soufre, sélénium et tellure entre autres. Les bandes d'absorption liées à la présence d'impuretés dans le verre se situent généralement dans l'infrarouge, comme nous avons pu le constater sur les spectres de transmission infrarouge des matériaux étudiés dans les deux chapitres précédents, matériaux pour lesquels aucune précaution spéciale ne fut prise en vue de réduire ces absorptions parasites. Il existe cependant différentes techniques permettant de diminuer voire de s'affranchir totalement de certaines de ces absorptions extrinsèques. Ces techniques diffèrent selon les éléments constituant le système étudié, mais sont de manière générale basées sur une portée à fusion de ceux-ci. La principale difficulté réside alors dans la conservation de la stoechiométrie de départ compte tenu des fortes tensions de vapeur des chalcogénures.

Le laboratoire Verres & Céramiques s'est spécialisé dans la synthèse de verres de chalcogénures de haute pureté, que ce soit pour des applications fibres optiques ou couches minces, en cherchant constamment à améliorer et optimiser les étapes de purification des éléments. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux dernières thèses soutenues au laboratoire comportant des études de purification [4-6].

Comme il a été décrit au second chapitre, gallium et germanium sont insérés sous forme métallique. Les principales impuretés qu'ils peuvent apporter au verre sont des oxydes, majoritairement issus d'une oxydation de leur surface. Chlore et césium sont quant à eux introduits sous forme de chlorure de césium CsCl dont la manipulation est plus aisée. Il apportera essentiellement de l'eau au système, induisant des absorptions parasites dues aux vibrations des

liaisons O-H et H_2O . Enfin le soufre est connu pour contenir des impuretés telles que le carbone et être sensible à l'eau, générant des bandes d'absorptions dues aux liaisons S-H, O-H, CS_2 .

Jusqu'à présent aucune purification particulière n'a été mise en oeuvre afin d'éliminer ou réduire ces impuretés au cours des synthèses. Les études décrites dans les deux précédents chapitres ne nécessitaient en effet pas ce type de précautions. En revanche, dans le cas de matériaux dopés par des ions de terres rares, la présence d'impuretés telles que H_2O ou O-H peut conduire à des désexcitations électroniques par voie non radiative, altérant alors les processus d'émissions.

Différents essais de purification de verres de chalcogénures ont déjà été menés au laboratoire [1, 7]. Une des techniques les plus efficaces est la distillation, qui peut être réalisée sur les éléments de départ ou bien directement sur le verre. Elle peut être statique ou dynamique, c'est-à-dire en système clos ou bien sous pompage sous vide. Les chalcogénures possèdent en effet des tensions de vapeurs relativement élevées. L'introduction d'une centaine de ppm de magnésium Mg ou encore d'aluminium Al permet de capter les oxydes et d'éliminer les bandes d'absorption dues à l'oxygène. En effet ces métaux réducteurs présentent une haute affinité pour l'oxygène et jouent alors le rôle de piège car les oxydes formés, la magnésie MgO ou bien l'alumine Al_2O_3 , sont réfractaires et ne peuvent pas être distillés.

Compte tenu de la faible tension de vapeur du gallium, un verre à base de cet élément ne pourra pas être distillé. Cependant, il est possible de distiller les autres éléments de départ sur le gallium à l'aide d'un montage adapté, à conditions que ces éléments se distillent bien. Il a ainsi été observé expérimentalement un défaut de stoechiométrie au cours de la distillation : une partie du césium n'est en effet pas distillée [1, 7].

Nous avons alors porté nos efforts sur la purification des éléments de départ pris séparément, et notamment le soufre et le chlorure de césium, qui s'avèrent au final être les principales sources d'impuretés pouvant être nuisibles à la luminescence des ions de terres rares. Le chlorure de césium, tout d'abord, est préalablement séché à 200°C durant une vingtaine d'heures dans la boîte à gants (< 5 ppm H_2O) où il sera ensuite stocké et pesé.

Des différentes techniques de purification du soufre expérimentées au laboratoire, la plus performante s'est avérée être la distillation dynamique, conduisant à des concentrations en impuretés très basses (de l'ordre du ppm) [4]. La technique est la suivante : le soufre commercial est dans un premier temps chauffé à 125°C dans une ampoule de silice sous vide dynamique par pompage turbomoléculaire durant 24h comme il est représenté sur la figure 3. Le soufre est ensuite distillé dynamiquement à 170°C durant 6h afin de le faire passer dans le second réservoir. Cette étape permet d'éliminer les impuretés volatiles telles que les molécules H_2O et SO_x [8] et de laisser dans le premier réservoir les impuretés non volatiles telles que le carbone. Le soufre ainsi purifié est finalement stocké en boîte sèche où il sera pesé par la suite.

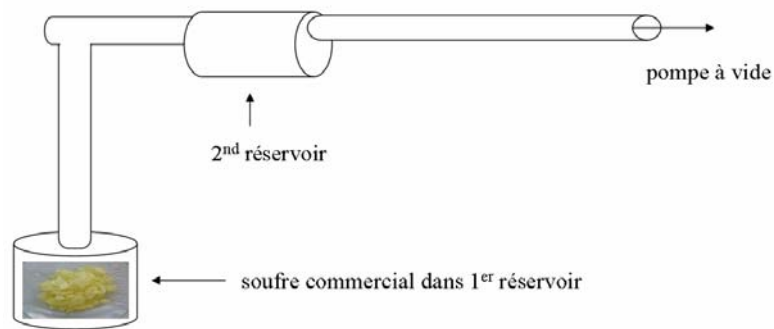


Figure 3 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la purification du soufre.

2.3. Préparation des verres de base

La synthèse des verres dopés par des ions de terres rares est réalisée suivant la méthode décrite dans le chapitre 2, paragraphe 2.3, dans un tube droit de silice de diamètre intérieur de 10 mm. Quelques précautions supplémentaires ont été prises afin de préparer des barreaux de verres de haute pureté : tout d'abord le germanium est directement extrait du lingot, forme sous laquelle il est acheté auprès du fournisseur, réduisant ainsi la présence d'oxydes en surface. Le soufre est quant à lui purifié suivant la méthode décrite au précédent paragraphe. Soufre et chlorure de césium sont pesés directement dans la boîte à gants où ils sont stockés. Enfin les différentes terres rares utilisées pour cette étude, qui sont le praséodyme et le néodyme, sont insérées sous forme métallique (provenance Strem, pureté 3N) et également pesées en boîte à gants. Les différents éléments de départ pesés en boîte sèche sont ensuite retirés de celle-ci et rapidement insérés dans le tube droit de silice puis mis à pomper sous vide. La suite de la procédure est identique à celle décrite dans le chapitre 2, paragraphe 2.3. Les disques de verres sont finalement polis et stockés en boîte à gants ou au dessiccateur afin de limiter l'absorption d'eau sur leurs surfaces.

2.4. Préparation des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques dopées par des ions de terres rares ont été préparées de la même manière que celles non dopées étudiées au chapitre précédent, à savoir par traitement thermique du verre de base à température adéquate ($> T_g$). Les disques d'épaisseur 2 mm du verre de base sont recuits, selon différentes durées, en utilisant toujours le même four ventilé afin de garantir la meilleure reproductibilité. Pour cela les échantillons sont directement laissés au four préalablement chauffé à la température de traitement thermique. Une fois ce dernier achevé, ils sont alors retirés du four et laissés refroidir à l'air ambiant.

Contrairement à certaines compositions vitreuses étudiées dans le précédent chapitre et nécessitant une cristallisation à 2 étapes afin d'obtenir une céramisation homogène, les vitrocéramiques étudiées ici ont toutes été préparées avec la technique à une seule étape, c'est-à-dire par traitement isotherme à température supérieure à la température de transition vitreuse T_g . Le fait

qu'un processus à 2 étapes ne soit ici pas nécessaire peut être expliqué par la présence des ions de terres rares incorporés dans la matrice vitreuse et agissant comme centres de nucléation. Ils facilitent alors le processus de cristallisation.

3. Vitrocéramiques $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées Pr^{3+}

3.1. Caractérisation des verres de bases

3.1.1 Analyse thermique

Trois compositions vitreuses dopées par du praséodyme Pr^{3+} à 0,25 %mol ont été préparées pour cette étude. Elles contiennent 10, 20 et 40 %mol de CsCl et sont notées $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10} : \text{Pr}^{3+}$, $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20} : \text{Pr}^{3+}$ et $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40} : \text{Pr}^{3+}$ respectivement. Leurs températures caractéristiques ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Elles sont reportées dans le tableau 1.

| Composition | T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$) | T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$) | ΔT ($\pm 4^\circ\text{C}$) | T_p ($\pm 1^\circ\text{C}$) |
|--|------------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|
| $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10} : \text{Pr}^{3+}$ | 404 | 501 | 97 | 513 |
| $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20} : \text{Pr}^{3+}$ | 359 | 463 | 104 | 472 |
| $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40} : \text{Pr}^{3+}$ | 319 | 445 | 126 | 457 |

Tableau 1 : Températures caractéristiques des verres $\text{G}_x\text{G}_y\text{C}_z : \text{Pr}^{3+}$.

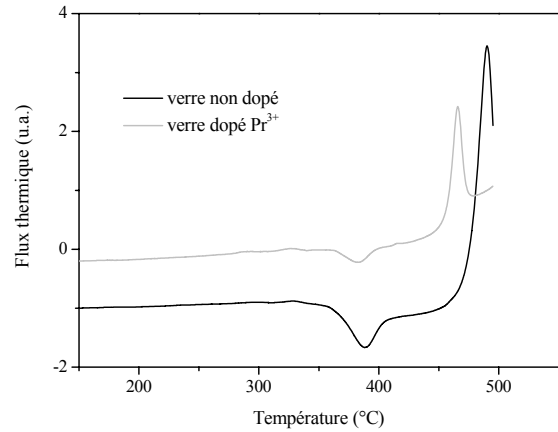


Figure 4 : Thermogrammes du verre $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ non dopé et dopé Pr^{3+} .

On n'observe pas d'influence de l'incorporation d'ions Pr^{3+} aux verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ sur leurs propriétés thermiques par comparaison aux valeurs déterminées sur les verres non dopés, chapitre 3, paragraphe 3.4. Seul le verre $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20} : \text{Pr}^{3+}$ voit sa température de début de cristallisation $T_x = 463^\circ\text{C}$ diminuer par rapport à celle déterminée sur le verre non dopé ($T_x = 478^\circ\text{C}$). Les graphes DSC de cette composition vitreuse non dopée et dopée Pr^{3+} sont représentés sur la figure 4. On y observe un déplacement vers les basses températures du pic de cristallisation dans le cas du verre dopé. Les thermogrammes obtenus pour les verres $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10} : \text{Pr}^{3+}$ et $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40} : \text{Pr}^{3+}$ ne sont pas représentés ici. Ils ne présentent pas d'évolution par rapport à ceux obtenus sur les verres non dopés.

Notons que les verres du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ peuvent accueillir de grandes quantités d'ions de terres rares, jusqu'à 0,7 %mol dans le cas de l'ion Pr^{3+} [9, 10]. Les verres préparés ici sont

dopés à seulement 0,25 %mol, ce qui peut expliquer que ces verres dopés ne sont pas déstabilisés thermiquement par l'insertion du praséodyme.

3.1.2 Spectroscopie d'absorption des verres de base

Les spectres d'absorption linéaire des verres de base $\text{G}_x \text{G}_y \text{C}_z : \text{Pr}^{3+}$ ont été enregistrés dans le visible et proche infrarouge (Varian Cary 5). Ils sont représentés sur la figure 5. Par souci de clarté, les graphes ont été coupés entre 750 et 875 nm afin d'éliminer les artefacts apparaissant sur les spectres lors des changements de détecteur et de filtre du spectrophotomètre à 800 nm durant la mesure. Les bandes d'absorption observées sur la figure 5 sont dues à la présence du praséodyme Pr^{3+} . Les transitions de l'état fondamental de l'ion Pr^{3+} ($^3\text{H}_4$) vers les états excités correspondants sont indiquées sur la figure 5.

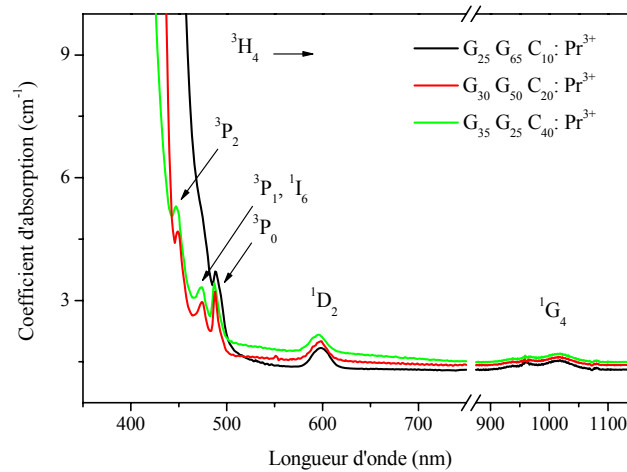


Figure 5 : Spectres d'absorption des verres $\text{G}_x \text{G}_y \text{C}_z : \text{Pr}^{3+}$ avec les transitions électroniques liées aux bandes d'absorption de l'ion Pr^{3+} .

On observe sur la figure 5 que la longueur d'onde de coupure λ_0 du verre $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10} : \text{Pr}^{3+}$ ne permet pas d'observer les transitions électroniques suivantes : $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$ et $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ tandis que celles-ci sont observables pour les deux autres compositions. La bande d'absorption centrée sur 598 nm ($^1\text{D}_2$) est large, tout comme celle centrée sur 1014 nm ($^1\text{G}_4$). En comparant les valeurs de λ_0 (pour $\alpha = 10\text{cm}^{-1}$) mesurées pour les trois verres $\text{G}_x \text{G}_y \text{C}_z$ non dopés (voir chapitre 2, paragraphe 3) et celles des mêmes verres dopés Pr^{3+} , on constate une augmentation d'environ 15 nm pour ces derniers. Cet écart peut être dû au fait que le praséodyme est inséré dans le cas présent sous forme métallique.

3.2. Spectroscopie d'absorption des vitrocéramiques dopées Pr^{3+}

Les vitrocéramiques ont été préparées par traitement isotherme à température supérieure à T_g des verres de base. Des essais de céramisation ont tout d'abord été réalisés à $T_g + 20^\circ\text{C}$ et $T_g + 30^\circ\text{C}$ sur chaque composition. Mais de la même manière que pour les essais menés sur les matrices de base (chapitre 3), et bien que des matériaux homogènes soient obtenus dans les 2 cas, les recuits à $T_g + 30^\circ\text{C}$

conduisent à une formation plus rapide de cristaux, « opacifiant » le matériau dès les courts temps de recuit. Nous avons donc traité thermiquement chaque composition vitreuse à $T_g + 20^\circ\text{C}$ afin de mieux contrôler la vitesse de cristallisation dans le verre.

Les spectres d'absorption linéaire enregistrés à température ambiante des trois compositions vitreuses $G_x G_y C_z : \text{Pr}^{3+}$ de cette étude en fonction du temps de traitement thermique appliqué sont présentés sur la figure 6.

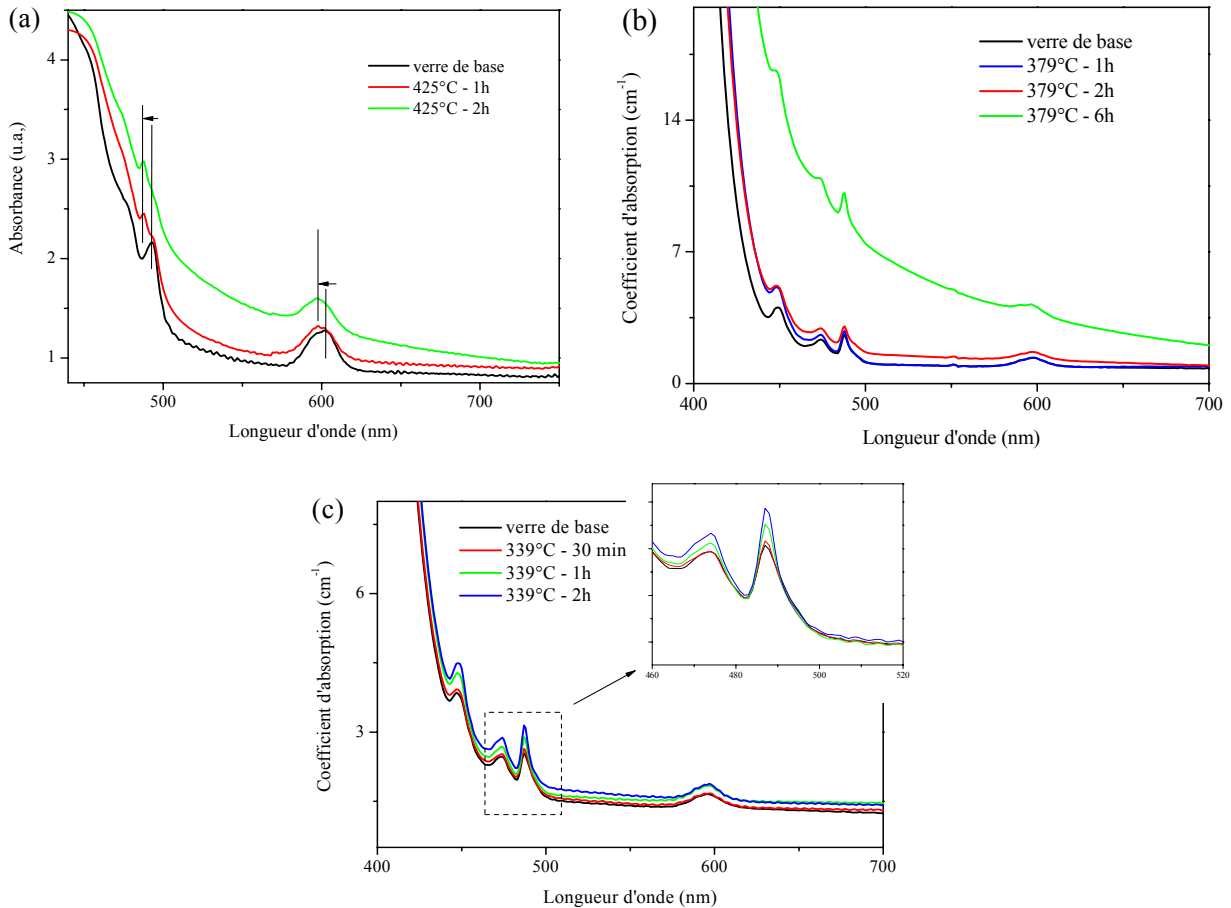


Figure 6 : Spectres d'absorption linéaire dans le visible des verres et des vitrocéramiques dopées Pr^{3+} $G_{25} G_{65} C_{10}$ (a), $G_{30} G_{50} C_{20}$ (b) et $G_{35} G_{25} C_{40}$ (c) en fonction du temps de recuit à $T_g + 20^\circ\text{C}$.

On constate tout d'abord pour les trois compositions un décalage du début de la fenêtre de transmission vers l'infrarouge avec le temps de traitement thermique appliqué au verre. Ceci peut être expliqué par la présence de cristaux plus nombreux et plus gros dans la matrice vitreuse, induisant des pertes optiques par diffusion (de type Mie). D'importantes pertes par diffusion sont de plus observées sur la figure 6 (a) et (b) pour un recuit à $T_g + 20^\circ\text{C}$ de 2h et 6h, respectivement. Notons également qu'aucune évolution significative des bandes d'absorption de l'ion Pr^{3+} n'est observée en fonction du temps de traitement thermique pour les compositions $G_{25} G_{65} C_{10}$ et $G_{30} G_{50} C_{20}$. En revanche, pour la composition $G_{35} G_{25} C_{40}$, figure 6 (c), on constate une sensible augmentation de l'intensité de la bande d'absorption liée à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ avec le temps de recuit à 339°C , comme le montre l'insert

présenté. Notons que les spectres présentés en insert ont été préalablement normalisés sur le coefficient d'absorption du verre de base à 700 nm afin de mieux rendre compte de cette évolution.

De plus, comme il peut être constaté sur la figure 6 (a), c'est-à-dire pour l'échantillon $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10} : \text{Pr}^{3+}$, un déplacement (environ 6 nm) vers les courtes longueurs d'onde de la position des bandes d'absorption de l'ion Pr^{3+} . Ce phénomène est attribué à l'effet néphelauxétique [11]. Cet effet, dont le nom signifie en grec « expansion de nuage », est lié à une variation du rayon moyen de la couche 4f de l'ion de terre rare, autrement dit à une délocalisation plus ou moins prononcée des électrons 4f, augmentant ou diminuant ainsi les énergies des transitions électroniques. Il dépend de l'électronégativité du ligand de l'ion de terre rare : ses bandes d'absorption seront déplacées vers les courtes longueurs d'onde lorsque son environnement sera plus électronégatif (à caractère ionique) tandis qu'elles seront déplacées vers les grandes longueurs d'onde (transitions à plus basse énergie) lorsque l'environnement sera à caractère covalent. Ce phénomène a déjà été observé dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ dopés par des ions lanthanides et auxquels différents halogénures de césium ont été ajoutés [12]. L'observation de ce décalage après traitement thermique met en évidence un changement dans l'environnement de l'ion Pr^{3+} dans la vitrocéramique $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$: il passe dans un environnement à caractère ionique plus marqué, autrement dit il s'entoure d'ions chlorures dans le matériau après recuit. Le fait que ce phénomène ne soit pas observé pour les 2 autres compositions montre que l'environnement de l'ion Pr^{3+} est déjà figé dans ces matrices. Les ions lanthanides possédant une plus grande affinité avec les chlorures qu'avec les sulfures, ils se trouvent déjà dans environnement chloré dans les verres de base $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ et $\text{G}_{35}\text{G}_{25}\text{C}_{40}$ du fait de leur forte concentration en chlorures, d'où l'absence d'évolution avec le traitement thermique.

Ce phénomène est également observable sur les spectres d'absorption des verres de base, figure 5 : on constate un très faible décalage vers les courtes longueurs d'onde des bandes d'absorption de l'ion Pr^{3+} lorsque la concentration en chlorure de césium dans le verre augmente, illustrant l'affinité pour les ions chlorures de l'ion Pr^{3+} .

3.3. Luminescence des ions Pr^{3+} dans les vitrocéramiques

Les spectres d'émission des verres et vitrocéramiques dopés Pr^{3+} ont été enregistrés à partir d'un spectromètre Edinburgh PLS920P au Department of Material Science and Engineering du Professeur Xianping Fan de l'Université de Zhejiang à Hangzhou en Chine. Les mesures ont été réalisées en réflexion à température ambiante. Rappelons que les disques sont soumis à un bref repolissage de leurs surfaces après les traitements thermiques, ceci afin d'éviter tout risque d'éventuelle oxydation de surface.

Les matériaux dopés Pr^{3+} sont étudiés principalement pour des applications dans le domaine des télécommunications pour l'amplification optique à 1,31 μm [10, 13]. Une autre caractéristique intéressante de cet ion de terre rare est qu'il peut émettre dans le bleu, le vert et le rouge par désexcitation radiative des niveaux $^3\text{P}_0$ et $^3\text{P}_1$. Les mesures d'émission de l'ion Pr^{3+} ont été effectuées

sous excitation à 488 nm, correspondant à la transition de l'état fondamental $^3\text{H}_4$ vers l'état excité $^3\text{P}_0$. Elles sont présentées sur les figures 7, 8 et 9. Le diagramme de niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} ainsi que les transitions radiatives mises en jeu sont représentés sur la figure 10.

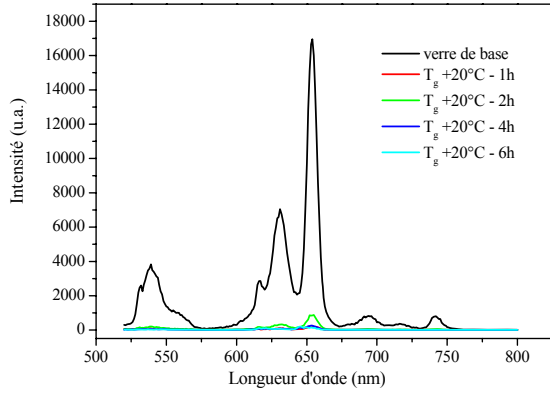


Figure 7 : Luminescence sous excitation à 488 nm de l'ion Pr^{3+} dans les vitrocéramiques $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ recuites à $T_g + 20^\circ\text{C}$

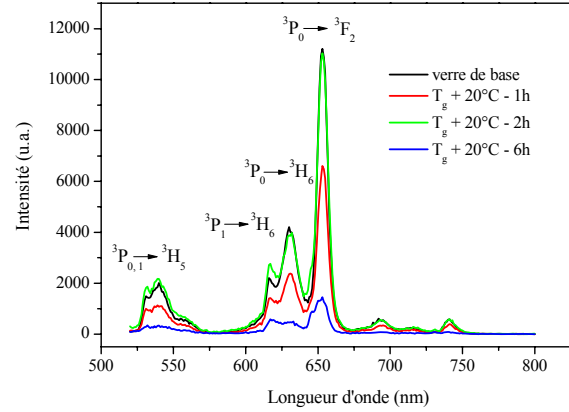


Figure 8 : Luminescence sous excitation à 488 nm de l'ion Pr^{3+} dans les vitrocéramiques $\text{G}_{30} \text{G}_{50} \text{C}_{20}$ recuites à $T_g + 20^\circ\text{C}$

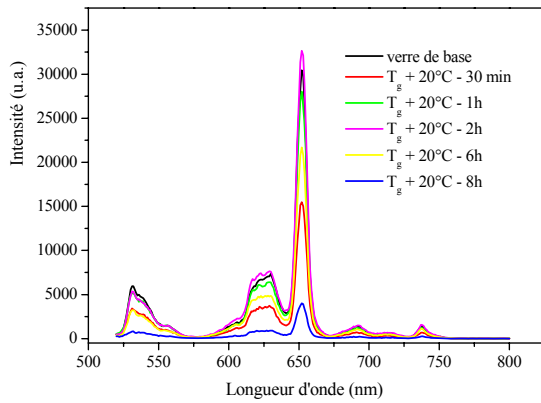


Figure 9 : Luminescence sous excitation à 488 nm de l'ion Pr^{3+} dans les vitrocéramiques $\text{G}_{35} \text{G}_{25} \text{C}_{40}$ recuites à $T_g + 20^\circ\text{C}$

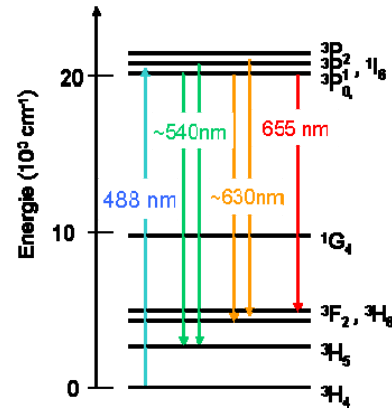


Figure 10 : Diagramme de niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} avec les transitions mises en jeu.

Rappelons que les mesures ont été réalisées rigoureusement dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer les intensités d'émissions obtenues sur les verres de base et sur les vitrocéramiques correspondantes.

Le premier constat est qu'aucune augmentation significative de la luminescence n'est observée avec le temps de traitement thermique à $T_g + 20^\circ\text{C}$ pour les trois compositions étudiées. Dans le cas de la composition $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$, figure 7, les intensités d'émissions entre 500 et 800 nm chutent même très nettement après seulement 1h de recuit et sont quasiment nulles après 4h de recuit. Pour la composition $\text{G}_{30} \text{G}_{50} \text{C}_{20}$, figure 8, leur intensité diminue de moitié après 1h de recuit à $T_g + 20^\circ\text{C}$. Après 2h de traitement, les émissions sont de mêmes intensités que celles mesurées dans le verre de base tandis qu'elles redeviennent très faibles après 6h de recuit. De la même manière pour la composition $\text{G}_{35} \text{G}_{25} \text{C}_{40}$, figure 9, on observe une intensité des émissions qui diminue tout d'abord au

début du traitement thermique, puis remonte au niveau de celle mesurée dans le verre de base (pour 1h et 2h de recuit), et finalement rechute après 6h et 8h de traitement thermique.

Il est important de préciser que ces résultats ont été obtenus sur des matériaux provenant d'une seconde synthèse, confirmant une première campagne de mesures qui avait été menée sur ceux issus de la première synthèse.

Afin de compléter ces études, nous avons préparé de nouvelles vitrocéramiques à partir des compositions $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ et $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ dopées Pr^{3+} en variant la température de traitement thermique. Les mesures de luminescence réalisées dans les mêmes conditions sur les matériaux obtenus sont présentées sur les figures 11, 12 et 13.

On observe sur la figure 11 une forte diminution de la luminescence de l'ion Pr^{3+} dans la composition $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ avec le temps de recuit à $T_g + 10^\circ\text{C}$, semblable à celle déjà observée pour les vitrocéramiques traitées à $T_g + 20^\circ\text{C}$ (figure 7). Notons que les extinctions de luminescence observées pour cette composition sont nettement plus fortes et rapides que celles observées pour les vitrocéramiques contenant 20 et 40 %mol de CsCl.

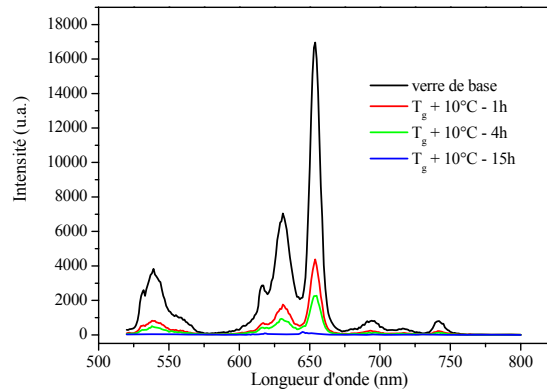


Figure 11 : Luminescence sous excitation à 488 nm de l'ion Pr^{3+} dans les vitrocéramiques $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10}$ recuites à $T_g + 10^\circ\text{C}$

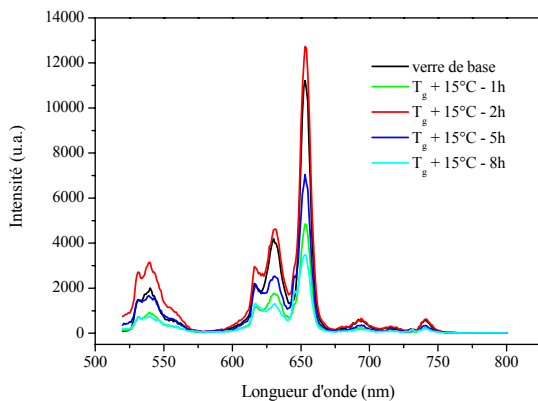


Figure 12 : Luminescence sous excitation à 488 nm de l'ion Pr^{3+} dans les vitrocéramiques $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ recuites à $T_g + 15^\circ\text{C}$

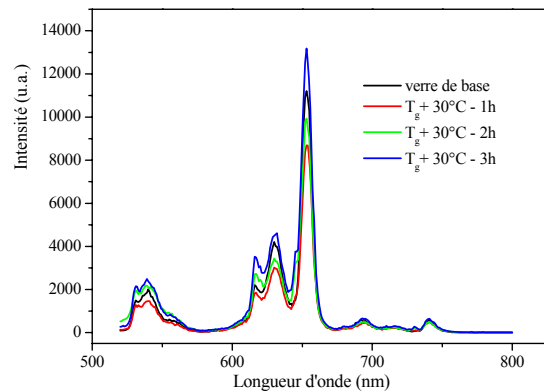


Figure 13 : Luminescence sous excitation à 488 nm de l'ion Pr^{3+} dans les vitrocéramiques $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ recuites à $T_g + 30^\circ\text{C}$

Les figures 12 et 13 présentent, elles, les émissions mesurées pour les vitrocéramiques de composition $\text{G}_{30}\text{G}_{50}\text{C}_{20}$ recuites à $T_g + 15^\circ\text{C}$ et $T_g + 30^\circ\text{C}$, respectivement. L'évolution des intensités

d'émission est, dans les deux cas, similaire à celle déjà constatée, à savoir qu'elles diminuent dans un premier temps après les premières heures de recuit, atteignent un maximum dont la valeur est proche de celle mesurée dans le verre de base avant de rechuter.

3.4. Discussion

Pour les trois compositions étudiées, et quelque soit la température de traitement thermique utilisée, on observe de manière générale une luminescence des ions Pr^{3+} de plus faible intensité dans les vitrocéramiques par rapport à celle observée dans les verres. Les résultats présentés ici sont donc éloignés de ceux attendus. Une augmentation de l'intensité des émissions dans le visible n'est observée que pour une durée de traitement thermique donnée et s'avère très faible. La plus importante est en effet observée pour la vitrocéramique $\text{G}_{30} \text{G}_{50} \text{C}_{20}$ recuite 3h à $T_g + 30^\circ\text{C}$ (figure 13), de l'ordre de 15% par rapport à l'intensité de l'émission observée dans le verre de base.

Le profil des bandes d'émission ne présente de plus aucune évolution avec les traitements thermiques alors qu'une structuration et/ou un affinement (diminution de la largeur à mi-hauteur) de ces bandes sont attendus lors d'une transformation d'un état amorphe vers un état cristallisé de l'environnement de l'ion de terre rare. Les intensités relatives des différentes émissions ne présentent également pas d'évolution significative en fonction du traitement thermique. On peut donc conclure à partir de ces observations que les ions Pr^{3+} ne sont pas ou très peu incorporés aux cristallites au cours des différents traitements thermiques.

La forte diminution de la luminescence observée pour la composition $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ peut être expliquée par le fait que la longueur d'onde d'excitation utilisée ici, 488 nm, est localisée dans la zone d'absorption électronique du verre. Le faisceau d'excitation se trouve alors d'autant plus diffusé par les cristallites formées dès le début du traitement thermique, d'où une excitation beaucoup moins efficace des ions Pr^{3+} . Les spectres d'émission enregistrés sur les vitrocéramiques $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ recuites à une température inférieure ($T_g + 10^\circ\text{C}$, figure 11) confirment cette hypothèse : la chute des émissions est en effet moins forte dans ce cas, du fait de pertes par diffusion moins importantes, les cristallites formées à $T_g + 10^\circ\text{C}$ étant plus petites et moins nombreuses que celles apparaissant pour les mêmes durées de recuit à $T_g + 20^\circ\text{C}$.

En conclusion, les résultats décrits ici avec l'insertion de l'ion praséodyme Pr^{3+} dans des vitrocéramiques du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ sont loin de ceux escomptés et au final assez peu encourageants. Bien que des vitrocéramiques transparentes et d'une bonne homogénéité optique aient été obtenues, l'incorporation des ions Pr^{3+} dans les cristallites n'a pas pu être mise en évidence. La luminescence de ces ions sous excitation à 488 nm demeure en effet de manière générale plus importante dans le verre de base. Un important travail sur les conditions de céramisation de ces matériaux dopés Pr^{3+} reste donc à réaliser afin de générer autour de ces ions un environnement cristallin. Notons que parmi les familles des ions de terres rares, l'ion praséodyme est l'un des plus

gros, avec un rayon ionique de $1,013 \text{ \AA}$ (10^{-10} m) [14] ; une autre piste de travail pourrait être de travailler avec d'autres terres rares à rayon ionique plus petit, dans l'hypothèse où la taille de l'ion serait un facteur pouvant limiter son insertion dans les cristallites.

4. Vitrocéramiques $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées Nd^{3+}

4.1. Analyse thermique

Une étude similaire à celle décrite au paragraphe précédent a été menée sur la composition vitreuse $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ qui a été dopé cette fois-ci par l'ion néodyme Nd^{3+} , également à $0,25 \text{ \%mol}$.

Les températures caractéristiques du verre dopé Nd^{3+} ont été déterminées par analyse thermique (DSC). L'insertion de néodyme au verre $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10}$ a peu d'influence sur ses propriétés thermiques puisque la température de transition vitreuse mesurée est $T_g = 397^\circ\text{C}$ et celle de début de cristallisation est $T_x = 506^\circ\text{C}$, soient des valeurs relativement proches de celles mesurées sur le verre non dopé ($T_g = 405^\circ\text{C}$ et $T_x = 504^\circ\text{C}$).

4.2. Spectroscopie d'absorption du verre et des vitrocéramiques dopées Nd^{3+}

Les vitrocéramiques ont été préparées par traitement thermique à 417°C ($T_g + 20^\circ\text{C}$), suivant la procédure décrite au paragraphe 2.4. Les matériaux obtenus sont homogènes optiquement. Les spectres d'absorption linéaire ont été enregistrés sur un spectromètre Varian Cary 5 et sont présentés sur la figure 14. Les bandes d'absorption observées sur la figure 14 sont liées aux transitions de l'état fondamental $^4\text{I}_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} vers différents états excités, indiqués sur la figure 14.

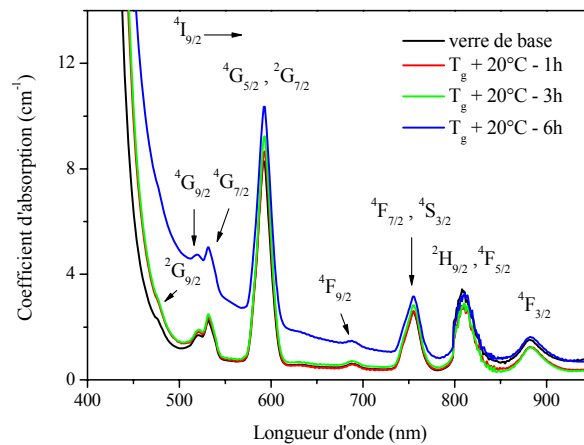


Figure 14 : Spectres d'absorption linéaire dans le visible et proche infrarouge du verre et des vitrocéramiques $\text{G}_{25} \text{G}_{65} \text{C}_{10} : \text{Nd}^{3+}$ en fonction du temps de recuit à 417°C ($T_g + 20^\circ\text{C}$).

On observe sur la figure 14 un décalage du début de la fenêtre de transmission, semblable à celui observé dans le cas des matériaux dopés Pr^{3+} . Peu de pertes optiques par diffusion sont observées pour 1h et 3h de recuit. De plus importantes pertes sont en revanche observées après 6h de recuit. La

seule évolution observée des bandes d'absorption de l'ion Nd^{3+} est une sensible augmentation de l'intensité de la bande centrée sur 591 nm après 1h et 3h de traitement thermique.

4.3. Luminescence des ions Nd^{3+} dans les vitrocéramiques

Les spectres d'émission de l'ion Nd^{3+} ont été enregistrés sous excitation à 532 nm, correspondant à la transition de l'état fondamental $^4\text{I}_{9/2}$ vers l'état excité $^4\text{G}_{7/2}$. Les spectres obtenus en fonction du temps de traitement thermique à 417°C ($T_g + 20^\circ\text{C}$) sont présentés sur la figure 15.

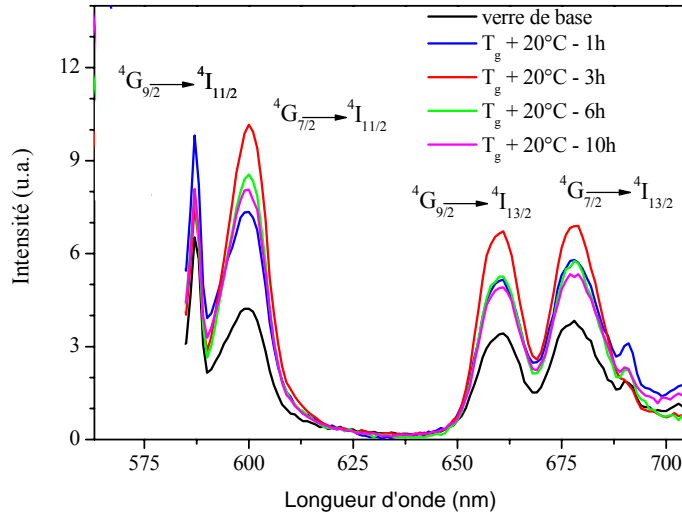


Figure 15 : Spectres d'émission sous excitation à 532 nm du verre et des vitrocéramiques $\text{G}_{25}\text{G}_{65}\text{C}_{10} : \text{Nd}^{3+}$ en fonction du temps de recuit à 417°C .

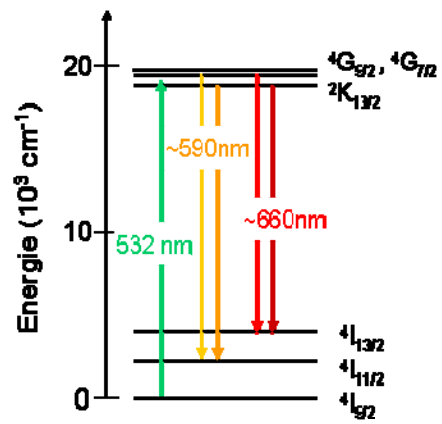


Figure 16 : Diagramme de niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} avec les transitions mises en jeu.

On observe 4 bandes d'émission entre 580 et 700 nm sur la figure 14. Les transitions électroniques mises en jeu sont représentées sur le diagramme de niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} représenté sur la figure 16. Les deux niveaux $^4\text{G}_{9/2}$ et $^4\text{G}_{7/2}$ sont en fait excités à 532 nm, le peuplement du niveau de plus haute énergie ($^4\text{G}_{9/2}$) étant dû à un effet de thermalisation. Chacun de ces niveaux se désexcite alors vers les niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$, conduisant alors aux 4 émissions observées.

L'influence du traitement thermique sur l'intensité des émissions est ici clairement observable. Une augmentation moyenne de $\sim 100\%$ de l'intensité des émissions est en effet observée entre le verre de base et la vitrocéramique recuite 3h à 417°C . Les émissions deviennent moins intenses après 6h puis 10h de recuit, tout en étant nettement supérieures à celles observées dans le verre de base.

4.4. Discussion

L'augmentation de la luminescence dans le visible de l'ion Nd^{3+} dans les vitrocéramiques est maximale pour 3h de traitement thermique. Elle diminue ensuite après 6h de recuit. Notons qu'à partir de ce temps de recuit, les pertes optiques dues à la diffusion par les cristallites formées commencent à être significatives, comme il peut être observé sur la figure 14. Cette diminution de l'intensité des

émissions peut être due à une excitation moins efficace des ions Nd^{3+} à 532 nm, une partie du faisceau incident étant diffusé par les cristallites. Au vu de ces premiers résultats on peut toutefois conclure que les ions Nd^{3+} sont, au moins en partie, incorporés dans des cristallites.

Ces premières observations montrent donc qu'il est possible d'incorporer des ions de terres rares dans des cristallites dans des vitrocéramiques du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Ce résultat, contrairement aux précédents obtenus avec l'ion praséodyme Pr^{3+} sont donc plutôt encourageants même s'ils demeurent encore assez loin de ceux attendus. Des études complémentaires sont nécessaires. Dans un premier temps une recherche des paramètres optimaux de céramisation (durée et température des traitements) pourrait être envisagée. Ensuite une étude de spectroscopie de l'ion de terre rare Nd^{3+} permettrait de compléter cette étude préliminaire. Notons que des vitrocéramiques dopées à 0,3% massique de Nd^{3+} ont été réalisées par V. Seznec [1], de composition proche de la nôtre : $\text{G}_{20}\text{Ge}_{70}\text{C}_{10}$. Ses travaux portaient en revanche sur la luminescence dans le proche infrarouge sous excitation à 800 nm. Ses résultats sont similaires à ceux décrits ici, à savoir qu'une légère augmentation d'intensité de bandes d'émissions avait été observée, illustrant une incorporation partielle des ions Nd^{3+} dans les cristallites. Le rayon ionique élevé du néodyme ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 0,995 \text{ \AA}$ [14]) avait également été évoqué comme possible responsable de leur mauvaise incorporation dans les cristallites.

5. Conclusions et perspectives

Ce chapitre a porté sur l'étude de vitrocéramiques du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées par des ions de terres rares. Des vitrocéramiques homogènes et transparentes dopées par des ions Pr^{3+} et Nd^{3+} ont été obtenues par traitement thermique approprié. Les spectres d'émission dans le visible sous excitation à 488 nm de l'ion Pr^{3+} n'ont pas présenté d'évolution significative en fonction du temps de traitement thermique. L'intensité des émissions enregistrées sur le verre de base demeure de manière générale supérieure à celle des émissions mesurées dans les vitrocéramiques. On peut donc conclure que les ions Pr^{3+} ne sont pas incorporés dans les cristallites générées lors des recuits. Une hypothèse pouvant être avancée pour expliquer ce résultat est la grande taille de ces ions. L'objectif initial consistant à obtenir une luminescence exaltée dans des vitrocéramiques du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées Pr^{3+} n'a donc pas été atteint.

Les résultats se sont en revanche révélés plus encourageants dans le cas de l'ion Nd^{3+} . En effet une augmentation de la luminescence a été observée pour une vitrocéramique recuite 3h à $T_g + 20^\circ\text{C}$, suggérant une incorporation partielle des ions Nd^{3+} dans les cristallites.

Une exaltation nettement supérieure de la luminescence était néanmoins attendue dans ces matériaux. Des travaux sont actuellement en cours avec l'insertion d'ions erbium Er^{3+} , plus petits ($r_{\text{Er}^{3+}} = 0,881 \text{ \AA}$ [14]) afin de démontrer la faisabilité de vitrocéramiques dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopées par des ions de terres rares pour des applications en optique active.

6. Références

- [1] **V. Seznec**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2006).
- [2] **V. Seznec, H. Ma, X. Zhang, V. Nazabal, J.-L. Adam, X. S. Qiao and X. P. Fan**, Spectroscopic properties of Er^{3+} doped chalcogen-halide glass ceramics, *Optical Components and Materials III*, SPIE, San Jose, CA, USA (2006).
- [3] **V. Seznec, H. L. Ma, X. H. Zhang, V. Nazabal, J.-L. Adam, X. S. Qiao and X. P. Fan**, Preparation and luminescence of new Nd^{3+} doped chloro-sulphide glass-ceramics. *Optical Materials* 29 (2006) 371.
- [4] **M. L. Anne**, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes (2007).
- [5] **F. Desevedavy**, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes (2008).
- [6] **V. Moizan**, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes (2008).
- [7] **L. Calvez**, Thèse de doctorat, Université Rennes 1, Rennes (2006).
- [8] **V. F. Kokorina**, Glass for integrated optics, CRC Press, (1996).
- [9] **R. Balda, A. Mendioroz, J. Fernández, M. A. Arriandiaga, L. S. Griscom and J. L. Adam**, Laser spectroscopy and upconversion studies of Pr^{3+} -doped halide modified sulfide glasses. *Optical Materials* 16 (2001) 249.
- [10] **L. S. Griscom**, Thèse de doctorat, Université de Rennes1 (1999).
- [11] **R. Reisfeld and C. K. Jorgensen**, Lasers and Excited States of Rare Earths, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- [12] **L. S. Griscom, J. L. Adam and K. Binnemans**, Optical study of halide modified sulfide glasses containing neodymium ions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 256-257 (1999) 383.
- [13] **J. L. Adam**, Lanthanides in Non-Oxide Glasses. *Chem. Rev.* 102 (2002) 2461.
- [14] **A. Lévêque and P. Maestro**, Terres rares. *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés* (1993).

Verres dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ et Résonance Plasmonique de Surface

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction | 128 |
| 2. La Plasmonique : historique | 128 |
| 3. Description du phénomène de résonance plasmonique | 130 |
| 3.1. Couches minces métalliques | 131 |
| 3.2. Nanoparticules métalliques sphériques..... | 132 |
| 3.3. Couplage d'un émetteur ponctuel et de plasmons de surface dans les verres..... | 134 |
| 4. Synthèse de verres contenant des particules d'argent | 135 |
| 4.1. Synthèse et caractérisation des verres | 135 |
| 4.1.1 Système vitreux et synthèse | 135 |
| 4.1.2 Caractérisation physique | 136 |
| 4.2. Génération de particules métalliques d'argent..... | 138 |
| 5. Microscopie Electronique en Transmission (MET) | 140 |
| 5.1. Principe | 140 |
| 5.2. Préparation des échantillons..... | 140 |
| 5.3. Observations | 141 |
| 6. Résonance Plasmonique de surface et Luminescence du Pr^{3+} | 144 |
| 6.1. Préparation et caractérisation des échantillons | 144 |
| 6.1.1 Analyse thermique | 144 |
| 6.1.2 Spectroscopie d'absorption | 145 |
| 6.1.3 Microscopie Electronique en Transmission | 146 |
| 6.2. Luminescence par up-conversion de fréquence | 147 |
| 6.2.1 Introduction | 147 |
| 6.2.2 Principe | 147 |
| 6.2.3 Mesures et discussion..... | 148 |
| 7. Conclusions et Perspectives..... | 151 |
| 8. Références | 152 |

1. Introduction

Les nanostructures métalliques sont depuis quelques années le sujet de nombreux travaux de recherches. Certains métaux, tels que les métaux nobles, lorsqu'ils sont nanostructurés dans un milieu diélectrique, ont la propriété, sous certaines conditions d'irradiation, de créer une onde électromagnétique se propageant à l'interface métal-diélectrique : c'est une onde de plasmon de surface. Ces plasmons de surface ont la propriété particulière, entre autres, de générer un champ électromagnétique local autour de la nanostructure. Ce phénomène a ainsi été exploité pour exacerber la luminescence d'ions de terres rares possédant des niveaux d'énergie résonants avec ces plasmons dans des verres [1]. Cela constitue alors une seconde voie possible pour augmenter la luminescence d'ions de terres rares dans une matrice vitreuse, après celle étudiée dans le chapitre précédent.

Nous nous sommes donc intéressés à cette seconde voie en cherchant à exploiter ce phénomène de résonance plasmonique dans un verre de chalcogénures dopé par des ions de terres rares. Après avoir dressé un historique de ce nouveau domaine scientifique qu'est la plasmonique, nous décrirons le phénomène en lui-même de résonance plasmonique, les conditions dans lesquelles il peut être observé ainsi que les applications qu'il offre. Nous présenterons ensuite les travaux menés sur un verre du système Ga-Ge-S dopé par du praséodyme Pr^{3+} auquel des nanoparticules d'argent ont été incorporées dans le but d'exacerber la luminescence dans le visible des ions de terres rares.

2. La Plasmonique : historique

Depuis quelques années on observe une recrudescence de la recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée sur les structures et dispositifs mettant en jeu les plasmons de surface. Les plasmons de surface sont, par définition, des oscillations cohérentes de charges se propageant le long d'une interface entre un diélectrique et un métal, et qui se comporte quasiment comme un plasma d'électrons libres [2].

Bien avant que les scientifiques ne s'intéressent aux propriétés optiques des nanostructures métalliques, elles étaient utilisées pour obtenir des colorations vives dans les verres et dans la fabrication des vitraux notamment. L'un des exemples les plus connus illustrant cette propriété est la coupe de Lycurgus (Empire Byzantin, 4^{ème} siècle après J.C., exposée au British Museum), qui présente une coloration rouge vive lorsqu'elle est éclairée en transmission, et qui apparaît verte lorsqu'elle est éclairée par réflexion. Ce comportement particulier est dû aux petites particules d'or emprisonnées dans le verre : elles absorbent fortement la lumière dans la région du vert du spectre du visible.

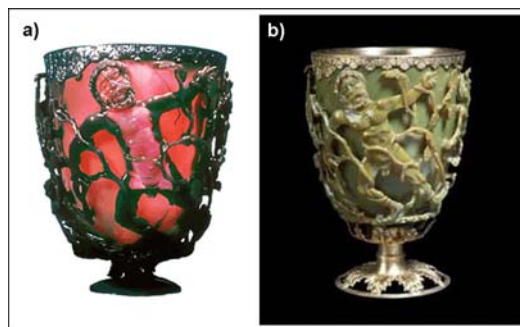


Figure 1 : Photographie en lumière blanche du vase de Lycurgus, en transmission (a) et en réflexion (b).

Les premières études scientifiques rapportant l'observation de plasmons de surface datent du début du 20^{ème} siècle. En 1902, le professeur R. W. Wood observa un comportement inexplicable lors de mesures de réflexion optique sur des réseaux métalliques [3]. A la même époque, en 1904, Maxwell Garnett décrivit les intenses couleurs observées dans des verres dopés par des métaux [4] en utilisant la théorie de Drude sur les métaux et les propriétés électromagnétiques des petites sphères étudiées par Lord Rayleigh. Ce fut en cherchant à mieux comprendre ce phénomène que Gustav Mie, en 1908, développa sa théorie sur la diffusion de la lumière par les particules sphériques, théorie largement utilisée encore aujourd'hui [5].

Quelques cinquante ans plus tard, en 1956, David Prines décrivit par la théorie les pertes caractéristiques en énergie d'électrons rapides se propageant à travers des métaux [6]. Il attribua ces pertes à des oscillations collectives d'électrons libres sur le métal. Par analogie avec des travaux précédents réalisés sur des oscillations de plasma dans des décharges électriques dans des gaz, il nomma ces oscillations des « plasmons ».

La même année, Robert Fano introduisit le terme « polariton » pour des oscillations couplées d'électrons de liaison et de lumière à l'intérieur d'un matériau transparent [7].

En 1957 une étude sur les pertes d'énergie électronique dans les couches minces est publiée par Rufus Ritchie [8]. Elle y montre comment des modes de plasmon peuvent exister près de la surface des métaux. Cette étude est la première à décrire théoriquement ces ondes électromagnétiques non radiatives de densité surfacique de charge.

En 1968, environ 60 ans après les premières observations de Wood, Ritchie et ses collègues décrivirent le comportement anormal de réseaux métalliques en termes de résonance de plasmons de surfaces excités sur les réseaux [9]. Une avancée majeure dans l'étude des plasmons de surface eut lieu cette même année lorsqu'Andreas Otto, tout comme Erich Kretschmann et Heinz Raether, présentèrent des méthodes pour l'excitation optique des plasmons de surface sur des films métalliques [10, 11]. Ils ouvrirent alors une voie facilement accessible aux scientifiques afin d'exploiter ce phénomène dans leurs travaux.

A cette époque les propriétés des plasmons de surfaces sont alors bien connues, cependant le lien avec les propriétés optiques des nanoparticules métalliques n'avait pas encore été fait. En 1970, plus de 60 ans après les travaux de Garnett sur les couleurs des verres dopés par des métaux, Uwe Kreibig et Peter Zacharias réalisèrent une étude dans laquelle ils comparèrent la réponse électronique et optique de nanoparticules métalliques d'or et d'argent [12]. Dans leurs travaux, ils décrivent pour la première fois les propriétés optiques de nanoparticules métalliques en terme de plasmons de surface.

Les travaux dans ce domaine continuèrent à se développer, et l'importance du couplage entre les oscillations d'électrons et le champ électromagnétique étant mise en évidence, Stephen Cunningham et son équipe introduisirent le terme de « Surface Plasmon – Polariton (SPP)» en 1974 [13].

Une autre découverte majeure dans le domaine de l'optique dans les métaux eu lieu la même année, quand Martin Fleischmann et ses collègues observèrent une forte diffusion Raman sur des molécules de pyridine au voisinage de surfaces d'argent rendues rugueuses électrochimiquement [14]. Même s'ils ne surent pas expliquer totalement le phénomène à l'époque, la diffusion Raman – échange d'énergie entre des photons et des phonons – était exacerbée par des champs électromagnétiques à proximité de la surface rugueuse d'argent, du fait de la présence des plasmons de surface. Cette observation fut à l'origine de la diffusion Raman exacerbée ou SERS pour Surface Enhanced Raman Scattering.

Depuis l'apparition de l'optique des plasmons de surface, on observe une transition progressive des études fondamentales vers une recherche plus orientée pour des applications. L'actuelle vague de recherche sur les plasmons arrive à un moment où les technologies telles la lithographie optique, le stockage optique d'informations, ou encore la fabrication de dispositifs électroniques haute densité se rapprochent des limites de la physique fondamentale. Plusieurs barrières technologiques pourraient être passées par l'utilisation des propriétés uniques des plasmons de surface. Grâce à de nombreuses études récentes, un large domaine d'éléments et techniques basés sur l'optique des plasmons s'est aujourd'hui développé, incluant une variété de guides d'ondes passifs, d'interrupteurs optiques, de biocapteurs, de masques de lithographie, etc... Tous ces développements ont mené à une dénomination propre de cette branche de la physique au début des années 2000 : la plasmonique. Elle peut être définie comme la science et la technologie de l'optique des métaux et de la nanophotonique [15].

La meilleure illustration de ce nouvel engouement est le nombre de publications scientifiques contenant les termes « surface plasmon » dans leur titre ou résumé : depuis 1990 il a doublé tous les cinq ans.

3. Description du phénomène de résonance plasmonique

Avant de décrire plus précisément le phénomène de résonance de plasmon de surface, il est nécessaire de bien comprendre ce qu'est un plasmon. Les électrons libres d'un métal, à l'origine de

leur forte conductivité électrique et forte réflectivité optique, peuvent être décrits comme un liquide d'électrons de haute densité, encore appelé plasma. Cette approche prévoit l'existence de modes d'oscillation collective des électrons, appelés plasmons [2]. Ceux – ci peuvent être distingués en quatre familles :

- les plasmons de volume, dans un matériau massif (pas de confinement spatial).
- les plasmons de surface, à l'interface entre un métal et un matériau non conducteur (confinement 2D).
- les plasmons guidés, le long d'un fil métallique de section nanométrique (confinement 1D).
- les plasmons localisés, dans une particule métallique de taille nanométrique (confinement 0D).

Ces plasmons jouent un rôle majeur dans les propriétés optiques des métaux. Une onde électromagnétique de fréquence inférieure à la fréquence plasmon est réfléchiée car les électrons du métal écrantent le champ incident. Une onde électromagnétique de fréquence supérieure à la fréquence plasmon est transmise car les électrons ne répondent pas suffisamment rapidement pour l'écranter. Dans la plupart des métaux, la fréquence plasmon se situe dans l'ultraviolet, ce qui leur donne cet aspect réfléchissant dans le domaine visible. Notons que certains métaux, tels que le cuivre, doivent leur couleur particulière au fait que leur fréquence plasmon est située dans le visible.

Intéressons – nous à présent à l'observation de ce phénomène dans des nanostructures métalliques. Nous nous arrêterons ici aux couches minces métalliques ainsi qu'au cas des nanoparticules métalliques sphériques.

3.1. Couches minces métalliques

A l'interface entre un film métallique et un milieu diélectrique peuvent également apparaître des polaritons de plasmons de surface (SPP) sous la forme d'oscillations de charges cohérentes et longitudinales, formant une onde plasmonique surfacique. L'intensité du champ électrique créé à la surface est alors maximale au niveau de l'interface et décroît exponentiellement suivant la direction normale à l'interface, dans le métal comme dans le matériau diélectrique. Cependant, ce champ plasmonique est distribué de manière très fortement asymétrique et la majorité du champ est concentrée dans le diélectrique.

Il existe trois principales techniques permettant le couplage entre photons incidents et plasmons de surfaces :

- par illumination au travers d'un prisme
- par couplage local
- par réseau de Bragg

La première technique permettant le couplage entre photons incidents et plasmons de surface consiste à illuminer la surface métallique au travers d'un milieu d'indice optique élevé, par exemple un prisme de verre. Deux configurations sont alors possibles :

- la configuration d'Otto : la lumière est projetée sur le métal en approchant le prisme de la surface métallique [11].
- la configuration de Kretschmann : la face arrière du film métallique est éclairé au travers du prisme [16].

Dans la configuration d'Otto, l'espace séparant le prisme du métal doit être extrêmement réduit, puisque c'est le champ évanescent se formant à l'interface verre/air, par réflexion totale de la lumière sur la face interne du prisme, qui se couple avec les plasmons de surface. Dans la configuration de Kretschmann, le film métallique doit être très fin (épaisseur $< 0,1 \mu\text{m}$) afin que le champ puisse le traverser et exciter les plasmons de surface se propageant sur la face opposée du film. Ce sont ces techniques qui sont notamment utilisées pour les biocapteurs SPR, pour la diffusion Raman exacerbée de surface (SERS), etc...

La seconde technique, le couplage local, repose sur la diffusion des ondes électromagnétiques par défaut topographique à la surface du film métallique, tel qu'un trou ou une bosse de taille inférieure à la longueur d'onde. Un tel défaut permet d'exciter localement des plasmons de surface (couplage lumière/plasmons) et de convertir des plasmons de surface en photons (couplage plasmons/lumière). Une limite majeure de cette technique est qu'elle ne permet de coupler plasmons et lumière que localement.

La dernière technique utilise l'ondulation périodique d'une surface métallique, par exemple un réseau de Bragg métallique, qui sous certaines conditions de périodicités spatiales, peut permettre le couplage entre photons et plasmons de surface à une fréquence donnée.

3.2. Nanoparticules métalliques sphériques

Un des aspects les plus intéressants des nanoparticules métalliques est que leurs propriétés optiques dépendent fortement de leur taille. Éclairé en lumière blanche, l'or massif "brille" d'une teinte jaune (en réflexion) tandis qu'une lame de verre couverte d'un film mince d'or apparaît bleue (en transmission). En outre, la couleur d'une solution colloïdale d'or varie continûment du bleu à l'orange, en passant par différentes teintes pourpres et rouges, lorsque la taille des nanoparticules est réduite jusqu'à $\sim 3 \text{ nm}$, comme l'illustre la figure 2.

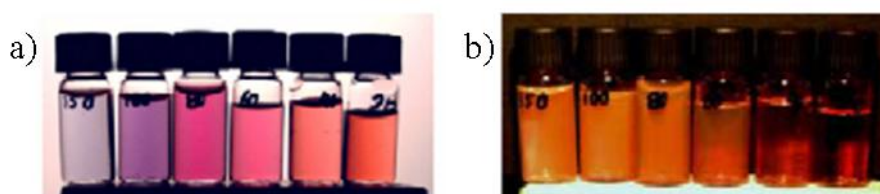


Figure 2 : Photographie en lumière blanche, en transmission (a) et en réflexion (b), de solutions colloïdales contenant des particules sphériques d'or de différentes tailles : leur rayon moyen est de 150, 100, 80, 60, 40 et 20 nm, de gauche à droite.

Lorsque leur taille est petite devant la longueur d'onde, c'est-à-dire $d \ll \lambda$, les électrons de conduction de la particule oscillent en phase (collectivement) sous l'effet du champ électrique du rayonnement incident (onde d'excitation), donnant naissance à une polarisation de charges dans la particule. Cette polarisation est homogène dans le volume de la particule et va produire un champ dipolaire autour de celle-ci, comme l'illustre le schéma représenté figure 3.

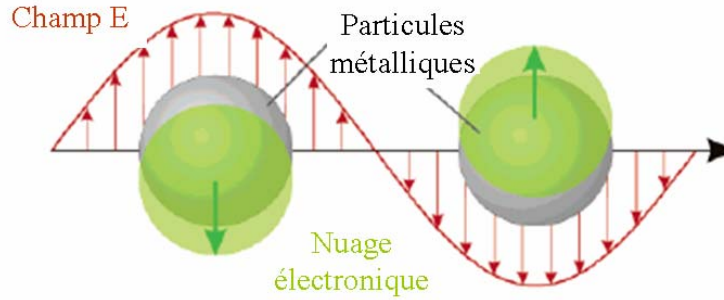


Figure 3 : Représentation schématique de l'excitation de plasmons sur des particules métalliques.

A la résonance, c'est-à-dire pour un rayonnement électromagnétique incident excitant les plasmons, on observe une forte extinction de ce rayonnement par absorption et diffusion, ainsi que l'apparition d'un champ électrique local exalté au voisinage immédiat de la surface de la particule.

Seuls les métaux possédant des électrons libres (essentiellement l'or, l'argent, le cuivre, et les métaux alcalins) possèdent des résonances plasmon dans le spectre visible, et présentent pour cette raison de telles couleurs intenses. La fréquence de résonance plasmon, correspondant donc au rayonnement d'excitation, λ_{sp} , dépend de plusieurs paramètres qui sont la composition, la taille et la forme des particules, mais également la constante diélectrique du milieu environnant les particules [17, 18].

Par exemple, dans le cas d'un verre transparent dans le visible et dopé par des nanoparticules d'argent, une coloration jaune-orange pâle apparaît, due à la bande d'extinction liée au plasmon, située aux alentours de 450 nm dans ces conditions. On peut alors contrôler la nucléation/croissance des nanoparticules en étudiant l'évolution de cette bande de plasmon. Sa position dépend de la constante diélectrique du matériau, ou encore de l'indice de réfraction de ce dernier. Ces deux valeurs sont liées par la relation :

$$n = \sqrt{\epsilon_R} \times \sqrt{\mu_R} \quad (\text{Équation 1})$$

où n est l'indice de réfraction, ϵ_R la permittivité relative ou constante diélectrique et μ_R la perméabilité magnétique du matériau. Un verre est un matériau ne conduisant pas les champs magnétiques, tout comme l'air, l'eau, les gaz, etc... Sa perméabilité μ_R est égale à 1. On a donc :

$$n = \sqrt{\epsilon_R} \quad (\text{Équation 2})$$

Avec ϵ_R la permittivité relative (ou constante diélectrique), égale au rapport de la permittivité du matériau ϵ sur la permittivité du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$) :

$$\epsilon_R = \epsilon / \epsilon_0 \quad (\text{Équation 3})$$

En plus de dépendre du milieu diélectrique environnant, la position ainsi que la largeur spectrale de la bande plasmon dépendent également de la taille, de la forme (particule, sphère, tube, etc...) et de la composition des particules, comme l'illustre la figure 2, page 138. L'intensité de la bande d'absorption liée à la résonance plasmon est quant à elle fonction de la concentration en nanoparticules dans le verre.

3.3. Couplage d'un émetteur ponctuel et de plasmons de surface dans les verres

A la résonance plasmon, des champs électriques très intenses se forment localement autour des particules métalliques. Pour des nanoparticules non sphériques, des amplifications particulièrement grandes sont prévues là où les rayons de courbure sont les plus courts (au niveau des pointes) [19, 20]. Les propriétés optiques linéaires et non-linéaires du matériau sont alors modifiées.

Une utilisation particulièrement intéressante de ce phénomène est le couplage avec un émetteur ponctuel, tel que des ions de terres rares. En effet si un émetteur ponctuel possède des niveaux d'énergie résonants avec la bande plasmon, des transferts d'énergie peuvent avoir lieu et donner naissance à une exaltation de la luminescence de l'émetteur. Pour cela, l'espèce émettrice doit se trouver dans le proche voisinage de la particule. L'amplitude du champ électrique local induit décroît en effet avec la distance à la surface du métal : l'exaltation est confinée. De nombreuses études ont été menées sur l'interaction d'espèces émettrices tels que les plots [21] ou puits quantiques [22], les fluophores [23] ou les ions de terres rares [24] avec les surfaces métalliques [25], les réseaux [23] ou encore les nanoparticules [26].

La première exaltation de luminescence d'ions de terres rares au voisinage de nanoparticules métalliques dans un verre fut observée il y a 20 ans [1]. Les verres hôtes étaient des verres de borates contenant des nanoparticules d'argent et dopés par de l'euporium Eu^{3+} . Depuis, plusieurs études ont été menées avec différents ions de terres rares et différentes matrices vitreuses à base d'oxydes principalement [27-30].

L'exploitation du phénomène de résonance de plasmon de surface avec des verres de chalcogénures est très récente. En effet les seuls travaux publiés à ce jour dans la littérature sont, à notre connaissance, ceux de Le Person et al. [31]. Ils décrivent l'observation de ce phénomène sur des couches minces d'or déposées sur un prisme de verre du système GaGeSbS pour des applications en tant que biocapteur. Aucune étude n'a en revanche été reportée à ce jour sur l'observation du phénomène de résonance plasmonique due à la présence de particules métalliques dans des verres de chalcogénures.

4. Synthèse de verres contenant des particules d'argent

4.1. Synthèse et caractérisation des verres

4.1.1 Système vitreux et synthèse

Du fait du caractère exploratoire de ce travail, nous avons sélectionné pour matrice hôte un verre dont la préparation est maîtrisée et les propriétés connues : à savoir un verre du système ternaire Ga-Ge-S de composition $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$. Ce verre est de composition stoechiométrique $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{16,67}(\text{GeS}_2)_{83,33}$. Le diagramme ternaire de ce système est présenté sur la figure 4. Le diagramme pseudo-binaire $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ y est également représenté en pointillés.

La synthèse du verre de base ainsi que des différents verres dopés qui seront étudiés dans ce chapitre a été faite suivant la procédure décrite dans le second chapitre. Les caractéristiques des produits de départ utilisés sont les suivantes :

- gallium métallique, Cerac, pureté 5N
- germanium métallique, Umicore, pureté 5N
- soufre polycristallin, Strem, pureté 5N
- sulfure d'argent Ag_2S , Aldrich, pureté 4N
- praséodyme sous forme métallique, Strem, pureté 3N

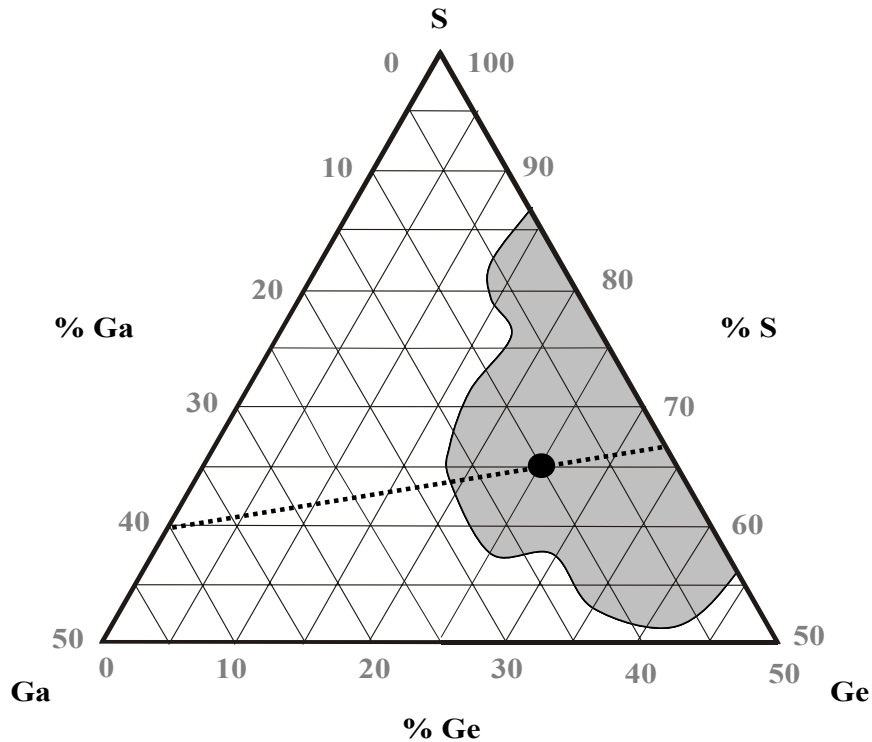


Figure 4 : Diagramme ternaire du système GaGeS
(en grisé : domaine vitreux, en pointillés : diagramme pseudo-binaire $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$).

La trempe est effectuée dans l'eau à température ambiante après une homogénéisation d'une dizaine d'heures à 900°C . Les verres sont ensuite recuits à 370°C durant 3h puis lentement refroidis jusqu'à température ambiante. Les barreaux de verre obtenus sont ensuite découpés sous forme de disques puis polis.

Avant de générer des particules métalliques d'argent au sein d'une matrice vitreuse, il est d'abord nécessaire d'incorporer le métal au verre. Différentes techniques pour incorporer de l'argent à une matrice vitreuse ont été relevées dans la littérature. Les plus couramment utilisées sont les suivantes :

- par mélange avec les matériaux de départ [32, 33]
- par bombardement ionique (ions Ag^+) [34-37]
- par dépôt d'argent et photodissolution (dissolution induite par irradiation) [38, 39]
- par échange ionique : échantillon vitreux dans un bain de sel fondu d'argent [40-43]
- par dépôt d'argent et diffusion activée thermiquement [44]

Notons que les quatre dernières techniques citées conduisent généralement à la formation d'un matériau anisotrope. L'argent se trouve en effet incorporé dans une région précise du verre et il est souvent difficile d'avoir une distribution de concentration uniforme dans tout le matériau.

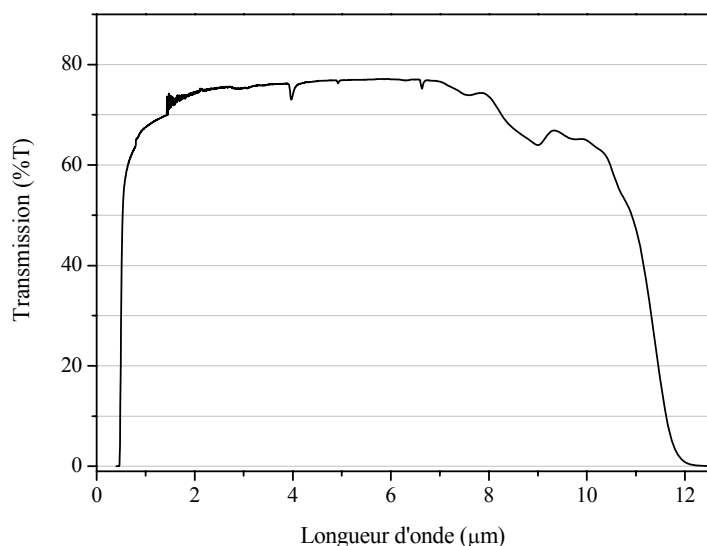
De nombreux travaux ont en effet été réalisés sur les systèmes Ag-Ge-S et Ag-Ga-Ge-S notamment pour leurs propriétés de conduction ionique [45-47]. L'argent peut être facilement incorporé aux verres de sulfures de germanium et de gallium. L'argent est donc incorporé aux verres Ga-Ge-S avec les produits de départ de la synthèse, permettant ainsi une distribution homogène de l'argent dans le volume du verre.

Ce sont trois compositions qui ont été préparées dans un premier temps : le verre de base et deux verres dopés par du sulfure d'argent à 0,5 et 1 % mol. Pour faciliter la lecture des prochains résultats, elles seront nommées dans le texte : ggs, ggsAg0,5 et ggsAg1, respectivement.

4.1.2 *Caractérisation physique*

4.1.2.1 *Propriétés optiques*

La transmission optique des verres a été mesurée dans les domaines du visible et de l'infrarouge. Le spectre de transmission enregistré pour le verre de base ggs ($\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$) est présenté sur la figure 5. Les positions des bandes d'absorption extrinsèques liées aux impuretés sont données dans le tableau 1.

Figure 5 : Fenêtre de transparence du verre $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$.

| Impuretés | Position (μm) |
|------------------|----------------------------|
| S-H | 4,0 |
| C-S | 4,9 et 7,6 |
| H ₂ O | 6,3 |
| Si-O | 9,0 et 9,8 |

Tableau 1 : Principales bandes d'absorption liées aux impuretés.

Les spectres enregistrés sur les trois verres sont identiques. Il n'y a pas d'évolution significative de leur longueur d'onde de coupure λ_0 , déterminée pour un coefficient d'absorption linéaire $\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$. De même l'indice de réfraction linéaire n , mesuré par la technique M-lines à 633 nm, et la masse volumique des verres sont peu influencés par l'insertion d'argent dans la matrice, comme le montrent les valeurs reportées dans le tableau 2.

| Verre | Composition (%mol) | | | $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ | $\lambda_0 \text{ (nm)}$ | n $\pm 10^{-3}$ |
|----------|-------------------------|----------------|-----------------------|---|--------------------------|----------------------|
| | Ga_2S_3 | GeS_2 | Ag_2S | | | |
| ggs | 16,67 | 83,33 | 0 | 2,874 | 463 | 2,194 |
| ggsAg0,5 | 16,6 | 82,9 | 0,5 | 2,870 | 467 | 2,197 |
| ggsAg1 | 16,5 | 82,5 | 1 | 2,882 | 461 | 2,203 |

Tableau 2 : Caractéristiques physiques des verres ggs et ggsAg.

4.1.2.2 Analyse thermique

Les températures de transition vitreuse T_g , de début de cristallisation T_x et de pic de cristallisation T_p ont été déterminées par DSC. Leur valeur pour chaque verre ainsi que le critère de stabilité ΔT sont reportés dans le tableau 3. De nouveau les différences observées entre les différents verres sont négligeables. Une diminution de 7°C du critère de stabilité thermique est toutefois observée entre le verre de base et celui dopé à 1% de Ag_2S . Ce dernier est donc légèrement moins stable face à la cristallisation.

| Verre | T_g (°C) $\pm 2^\circ\text{C}$ | T_x (°C) $\pm 2^\circ\text{C}$ | ΔT (°C) $\pm 4^\circ\text{C}$ | T_p (°C) $\pm 1^\circ\text{C}$ |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| ggs | 425 | 538 | 113 | 542 |
| ggsAg0,5 | 427 | 538 | 111 | 541 |
| ggsAg1 | 425 | 531 | 106 | 537 |

Tableau 3 : Températures caractéristiques des verres ggs et ggsAg.

En conclusion, l'addition de sulfure d'argent en faible quantité à ces verres a peu d'influence sur ses propriétés. Seule une légère diminution de ΔT avec l'ajout de Ag_2S est observée, signifiant que ce dernier tend à déstabiliser le verre vis-à-vis de la cristallisation.

4.2. Génération de particules métalliques d'argent

L'argent est incorporé dans les verres Ga-Ge-S sous la forme de sulfures, Ag_2S . Son état d'oxydation est +I dans le réseau vitreux. L'étape suivante consiste donc à le réduire en Ag^0 et le faire nucléer afin d'obtenir des nanoparticules métalliques nécessaires à l'observation de l'effet de plasmon. Les différents procédés relevés dans la littérature pour réduire le cation métallique et induire une nucléation/croissance de nanoparticules dans un verre sont les suivants :

- par un simple traitement thermique [48]
- par l'ajout d'agents thermo-réducteurs tels que l'antimoine Sb, le cérium [49, 50]
- par irradiation laser pulsé accompagnée d'un traitement thermique [33-36, 51]
- par traitement thermique sous atmosphère réductrice (H_2) [41]
- par voie sol – gel (avec matrice à base de silicates) [52]

La première technique citée, à savoir un simple traitement thermique du matériau, est bien évidemment la plus simple à mettre en œuvre. Elle s'avère efficace pour réduire l'argent dans les verres d'oxydes de métaux lourds [27-30]. Dans ce cas, un traitement thermique à température inférieure à T_g (généralement à la température du recuit post-trempe) permet une diffusion et une réduction de l'argent dans le verre en fonction du temps, conduisant à la nucléation des particules métalliques. Toutefois, bien que la réduction et la nucléation d'argent par voie thermique aient été reportées par différents auteurs [27-30, 50, 53, 54], le processus de réduction mis en jeu est rarement décrit et discuté.

Dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ dont le réseau est constitué de chaînes de tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ et $[\text{GeS}_4]$ interconnectés dans les 3 dimensions, l'argent Ag^+ est situé à proximité d'un soufre S^- non-pontant et coordonné à 2 (voire 3) soufres [47]. Les ions Ag^+ sont très mobiles dans cette matrice, d'où l'intérêt qui leur est porté dans ces matériaux pour leurs propriétés de conduction ionique. La formation d'argent métallique dans des verres de chalcogénures par déposition en surface photoinduite a été décrite dans des verres de sulfures d'arsenic et de germanium par Kawaguchi et al. [55]. Cette réduction nécessite toutefois d'importantes quantités d'argent dans le matériau ($> 30\%$ at.) et est basée sur la migration rapide des ions Ag^+ dans la matrice et leur photoréduction sous l'effet d'une

radiation lumineuse d'énergie supérieure à celle du bandgap optique (typiquement dans l'ultraviolet) [56].

Le processus de réduction de l'argent Ag^+ par simple traitement thermique du verre n'est en revanche pas clairement établi. Une hypothèse possible, par analogie à des observations faites sur des verres Ag-Ge-Se notamment [47], est qu'un ion S^{2-} incorpore le réseau de tétraèdres $[\text{Ge}(\text{Ga})\text{S}_4]$. Rappelons que ces tétraèdres sont majoritairement connectés par les sommets au sein du réseau, mais des connections par les arêtes ou encore via des soufres pontant existent également. En supposant la réaction : $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$, l'ion S^{2-} incorpore alors le réseau vitreux tandis que Ag^+ est réduit en Ag^0 .

Les verres préparés ont donc été soumis à un traitement thermique à 370°C , température inférieure à celle de la transition vitreuse ($T_g = 425^\circ\text{C}$). La figure 6 présente les spectres d'absorption linéaire du verre ggsAg0,5 en fonction du temps de recuit.

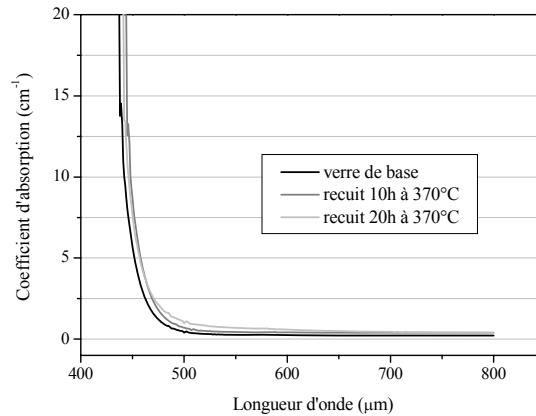


Figure 6 : Spectres d'absorption linéaire dans le visible du verre ggsAg0,5 en fonction du temps de traitement thermique à 370°C .

Aucune bande liée à l'excitation de plasmon n'apparaît avec le temps de traitement thermique sur les spectres d'absorption de la figure 6. On observe toutefois un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la limite de transmission et des pertes optiques caractéristiques d'une diffusion aux courtes longueurs d'onde. Notons que les échantillons sont repolis après chaque traitement thermique afin de garantir le même état de surface pour chacun. L'absence de bande plasmon sur les spectres d'absorption ne signifie cependant pas l'absence de particules dans le matériau. Ceci a déjà été constaté dans la littérature et peut être dû à une trop faible concentration en particules [57, 58]. Rappelons de plus que la plage de bande plasmon dans ces verres ($\sim 460\text{-}490 \text{ nm}$) se situe dans la zone d'absorption aux courtes longueurs d'onde, ce qui peut également expliquer leur absence sur ces spectres.

L'analyse thermique (DSC) des verres après traitement thermique à 370°C n'a révélé aucune évolution ni modification par rapport aux mesures réalisées sur les verres de base.

Il est donc difficile à ce stade des études de confirmer la formation de nanoparticules métalliques d'argent dans les verres Ga-Ge-S. Nous avons alors utilisé la microscopie électronique en transmission (MET) afin d'observer à l'échelle nanoscopique l'évolution de ces matrices vitreuses avec le temps de recuit.

5. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

5.1. Principe

La microscopie électronique s'apparente à la microscopie optique par son mode de fonctionnement. Les rayons lumineux sont ici remplacés par un faisceau d'électrons que l'on focalise par des lentilles magnétiques. Dans le cas d'un microscope électronique à balayage (MEB), utilisé pour observer la formation de cristallites dans les vitrocéramiques étudiées dans le chapitre 3, l'image de la surface du matériau est obtenue par la collecte des électrons secondaires ou rétrodiffusés. Le microscope électronique en transmission (MET) exige des échantillons d'être transparents aux électrons : l'image de l'échantillon est en effet obtenue par projection du faisceau d'électrons, après traversée du matériau. Une autre différence notable existant entre MEB et MET est la possibilité d'observer dans le volume avec une plus haute résolution avec le MET.

Les observations réalisées au MEB dans un premier temps n'ont pas montré la présence de nanoparticules dans le matériau ni même de modification de la matrice en fonction du recuit. Nous nous sommes alors tournés vers la microscopie électronique en transmission qui offre une meilleure résolution. C'est une technique de caractérisation très puissante qui, conjuguée avec les techniques d'analyse dispersive en énergie (EDS) et de pertes d'énergie des électrons (EELS) permet d'avoir accès à des informations cristallographiques et chimiques à l'échelle nanométrique, voire atomique. La préparation des échantillons à analyser est une étape délicate et importante : l'échantillon doit en effet être suffisamment fin pour être transparent aux électrons.

Les observations par Microscopie Electronique en Transmission ainsi que la préparation des échantillons ont été réalisées au CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etude Structurale) à Toulouse avec Mme Dexpert-Ghys.

5.2. Préparation des échantillons

La préparation d'échantillons suffisamment fins pour pouvoir être analysés au MET requiert plusieurs étapes. Dans notre cas, un petit morceau de verre est tout d'abord prélevé sur l'échantillon massif qui a subi le recuit. Il est ensuite poli mécaniquement sur papiers abrasifs puis aux poudres d'alumine à l'aide d'un porte-échantillon spécifique afin d'obtenir une lame de verre d'une épaisseur d'une cinquantaine de microns. Cette lame est ensuite poinçonnée de façon à obtenir un disque de 3 mm de diamètre, dimension requise pour sa fixation au porte-échantillon utilisé pour l'analyse au microscope. Le disque de verre est auparavant poli sur ses 2 faces à l'aide d'une polisseuse concave

afin d'affiner encore l'épaisseur du matériau dans la région centrale du disque. Il est alors fixé sur le porte-échantillon qui est un disque en cuivre troué en son centre. L'ultime étape consiste alors en un amincissement ionique à l'aide d'un appareil de type PIPS de chez Gatan : deux faisceaux d'ions argon Ar^+ sont envoyés simultanément sur le centre de l'échantillon en rotation à un angle inférieur à 10° , arrachant lentement la matière jusqu'à trouser le centre du disque. La figure 7 présente une photographie prise au microscope optique de l'échantillon de verre prêt à analyser.



Figure 7 : Observation au microscope optique (x200) de l'échantillon aminci.

On y observe le trou principal formé au centre ainsi que d'autres plus petits en périphérie. L'épaisseur de matière n'est alors que de quelques dizaines de nanomètres au bord de ce trou principal (ainsi qu'entre les petits trous dans le cas de cet échantillon). L'échantillon est alors prêt pour être analysé au MET.

5.3. Observations

Le microscope électronique utilisé est un Philips CM20 opérant à une tension $V = 200\text{kV}$. Il est équipé d'une caméra CCD pour l'imagerie et d'un système d'analyse de rayons X : l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, voir le principe en Annexe III). L'EDS est une technique de microanalyse consistant à détecter les rayons X émis par les éléments constitutifs de l'échantillon lors de leur interaction avec le faisceau électronique. Les rayons X détectés sont propres à chaque élément. Cette technique permet alors de réaliser une cartographie élémentaire à l'échelle nanométrique. Une description plus complète de l'interaction électron-matière et de l'origine de l'émission des photons X est présentée dans l'Annexe III. Nous avons alors observé la morphologie du verre ggsAg1 en fonction du temps de traitement thermique. Les microphotographies prises pour le verre de base et le verre traité thermiquement à 370°C durant 20h et 50h sont présentées sur la figure 8.

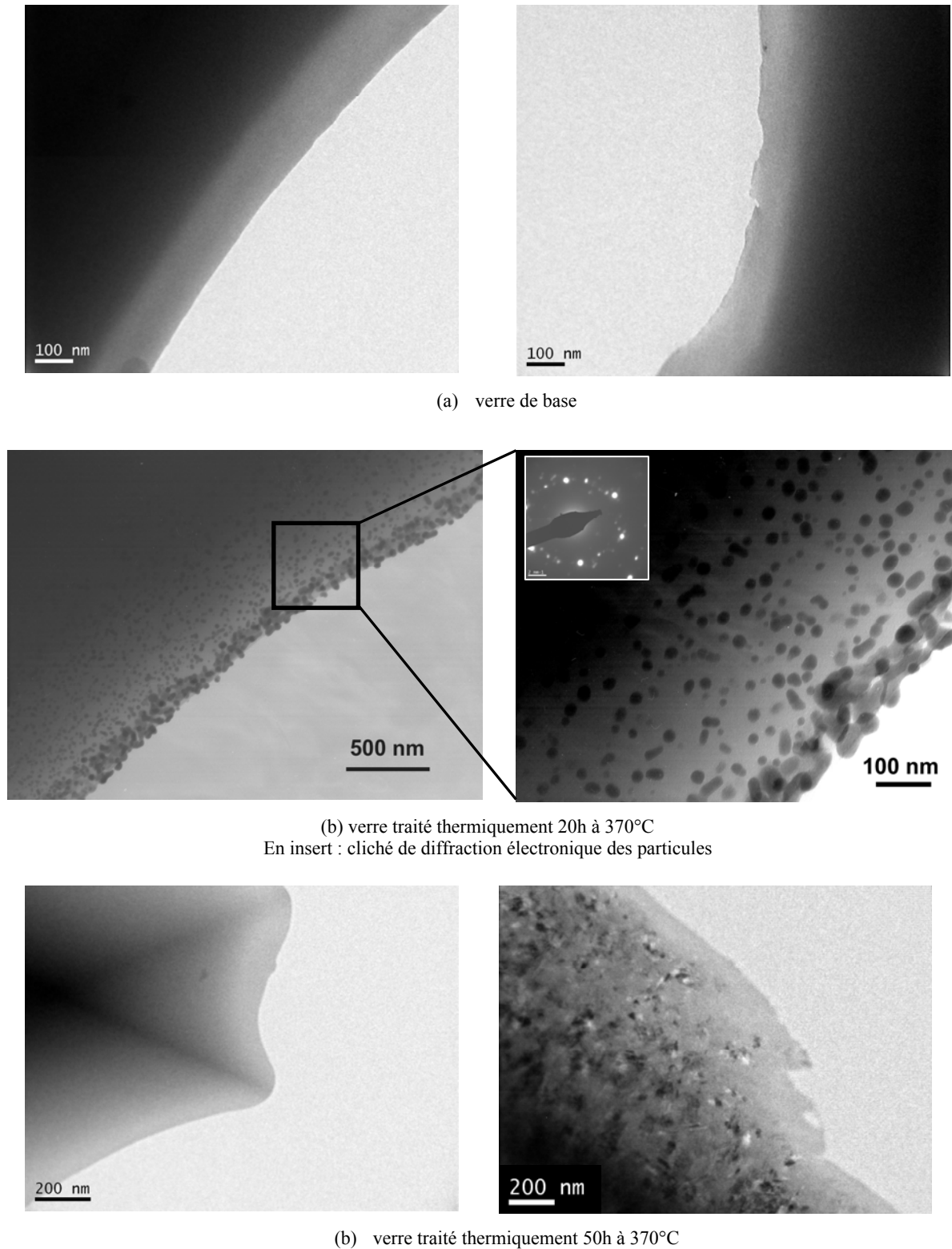


Figure 8 : Clichés MET du verre ggsAg1 en fonction du temps de traitement thermique.

La figure 8 (a) présente des clichés pris sur le verre ggsAg1 non-recuit. Rappelons qu'il a subi un recuit de 3h à 370°C lors de sa synthèse. Les zones observées pour le verre non-recuit sont toutes homogènes, de même morphologie que celle observée sur les deux microphotographies, figure 8 (a). On observe en revanche une évolution de la matrice vitreuse à partir de 10h et 20h de traitement

thermique à 370°C . Dans plusieurs régions de l'échantillon recuit 20h apparaissent en effet des particules, comme le montre les clichés figure 8 (b). La concentration de ces particules de forme homogène est relativement élevée avec une distribution de tailles relativement étroite. Cette distribution de taille, estimée à partir du cliché figure 8 (b), suit une loi de type lognormal, représentée sur la figure 9. Le diamètre moyen des particules estimé suivant cette distribution est de 18 nm ($\pm 1 \text{ nm}$) à ce stade de traitement thermique.

L'analyse en dispersion des rayons X (EDX) a révélé une teneur en argent très haute dans ces particules tandis qu'elle est négligeable au niveau de la matrice amorphe.

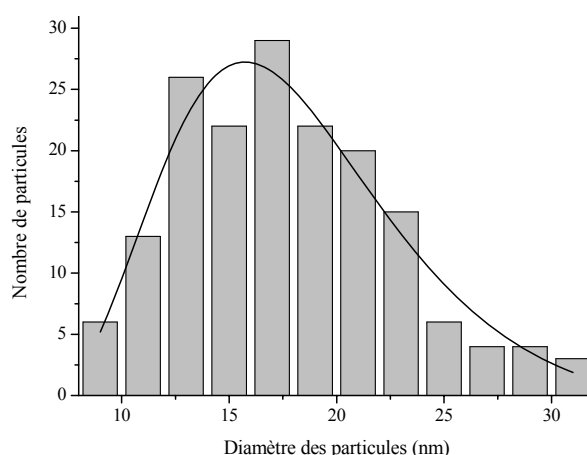


Figure 9 : Distribution de taille des particules du verre ggsAg1 traité 20h à 370°C .

Cependant la dispersion de ces nanoparticules n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon analysé. Certaines régions ne présentent en effet que très peu voire aucune particule d'argent. Deux raisons peuvent alors être expliquer cette hétérogénéité : l'argent n'est pas distribué de manière homogène dans le volume du verre, celui-ci présente des régions riches en argent et d'autres où sa concentration est très faible, voire nulle ; et/ou une migration de l'argent a lieu dans la matrice au cours du traitement thermique, conduisant à la formation de régions riches en argent.

Après 20h de traitement thermique à 370°C , des particules d'argent sont formées dans la matrice Ga-Ge-S. Rappelons que la température de recuit est inférieure à la température de transition vitreuse ($T_g = 425^\circ\text{C}$).

La figure 8 (c) présente deux clichés du verre ggsAg1 recuit 50h à 370°C . Ils illustrent l'hétérogénéité de la distribution des particules dans le matériau : un cliché d'une région ne présentant pas de particules d'un côté et de l'autre un cliché d'une région contenant des particules. On constate de plus sur ce dernier une cristallisation de la matrice entre les particules. Ce comportement n'a pas été observé pour les traitements thermiques de 10h et 20h. Il semble que pour de plus longues durées de recuit, la nucléation des particules induise une cristallisation de la matrice les environnant.

Au vu de ces travaux préliminaires, on peut conclure que la microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence la formation de nanoparticules d'argent au sein de la matrice vitreuse Ga-Ge-S. Il a de plus été observé que la nucléation de ces particules a lieu de manière localisée dans le matériau. Les particules d'argent ne sont donc pas uniformément distribuées dans tout le volume du matériau, conduisant à des régions à concentration élevée et d'autres où elles seront inexistantes. La seconde étape de ce travail consiste à présent à étudier l'influence de ces particules d'argent sur les propriétés de luminescence d'un ion de terre rare possédant des niveaux d'énergie résonants avec les plasmons de l'argent.

6. Résonance Plasmonique de surface et Luminescence du Pr^{3+}

6.1. Préparation et caractérisation des échantillons

La synthèse des verres ggsAg dopés par des ions praséodyme Pr^{3+} est réalisée selon la même procédure que celle décrite au paragraphe 4.1.1. Le praséodyme est inséré sous forme métallique dans les verres. Deux verres dopés par des ions Pr^{3+} ont été préparés : un sans argent de composition $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{16,67}(\text{GeS}_2)_{83,33}$ dopé à 0,25 % mol d'ions Pr^{3+} (nommé ggsPr), et un autre contenant de l'argent de composition $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{16,6}(\text{GeS}_2)_{82,9}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,5}$ dopé également à 0,25 % mol d'ions Pr^{3+} (nommé ggsAgPr). Les traitements thermiques appliqués afin de générer des nanoparticules métalliques d'argent dans le verre ggsAgPr sont réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir à 370°C sous atmosphère ambiante dans un four ventilé durant 10, 20 et 30h. Rappelons que ces verres ont préalablement subi un recuit consécutif à la trempe à cette même température durant 3h. Afin de faciliter la lecture des prochains résultats, les échantillons seront nommés comme suit : ggsPr – t et ggsAgPr – t avec t le temps de traitement thermique à 370°C : 3h, 13h, 23h et 33h.

6.1.1 Analyse thermique

Les températures caractéristiques des verres de base ont été mesurées par DSC. Les thermogrammes obtenus pour les verres ggsPr – 3h, ggsAgPr – t ($t = 3\text{h}, 13\text{h}$ et 33h) sont présentés sur la figure 10. Ces derniers ont été décalés pour une meilleure lisibilité. La température de transition vitreuse T_g ainsi que celle de début de cristallisation T_x mesurées évoluent peu voire pas du tout en fonction de la composition ou du traitement thermique comme le montre la figure 10. On a ainsi pour ces verres une valeur de $T_g \approx 428^\circ\text{C}$ et celle de $T_x \approx 542^\circ\text{C}$.

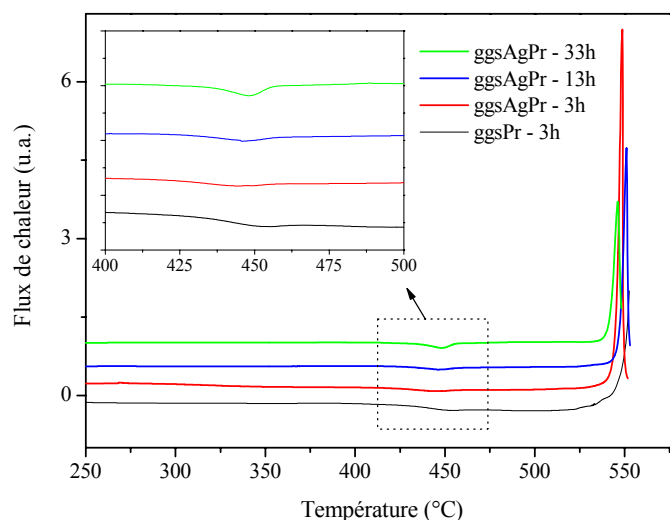


Figure 10 : Courbes DSC des verres ggsPr – 3h et ggsAgPr – t (t = 3, 13h et 33h).

La principale différence observée sur les thermogrammes présentés figure 10 est montrée en insert et concerne le verre ggsAgPr – 33h pour lequel on constate un retour à sa hauteur initiale de la ligne de base après la transition vitreuse, signe de la relaxation structurale du réseau vitreux engendrée par le long recuit à 370°C .

6.1.2 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur les verres ggsPr et ggsAgPr en fonction du temps de traitement thermique à 370°C . Ils sont présentés sur la figure 11.

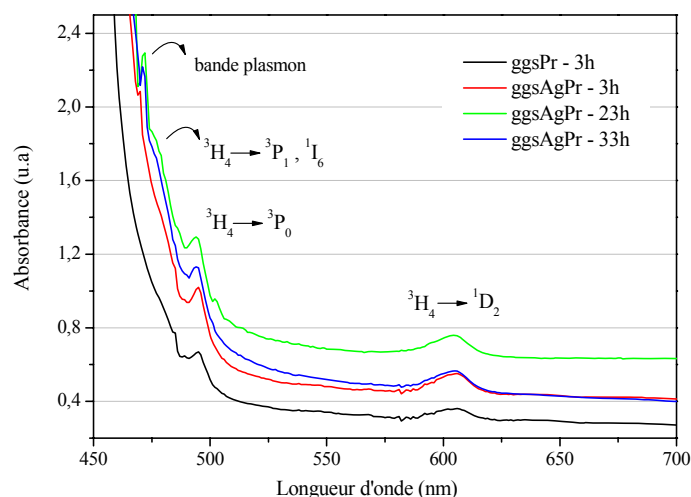


Figure 11 : Spectres d'absorption des verres ggsPr – 3h et ggsAg – t (t = 3h, 23h et 33h).

On observe un décalage vers les grandes longueurs d'onde de l'absorption électronique pour le verre contenant de l'argent. Notons qu'aucune évolution du spectre d'absorption n'a été observée pour le verre ggsPr en fonction du temps de traitement thermique à 370°C . On observe en revanche sur la figure 11, pour le verre ggsAgPr, un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la limite de

transmission ainsi que des pertes optiques par diffusion semblables à celles observées pour le verre ggsAg (paragraphe 4.2).

Les bandes d'absorption observées entre 475 et 650 nm sont liées à des transitions électroniques de l'ion Pr^{3+} de l'état fondamental ($^3\text{H}_4$) vers des états excités ($^1\text{D}_2$ à 605 nm ; $^3\text{P}_0$ à 495 nm). L'épaule observée dans la zone d'absorption du verre peut être attribuée aux transitions $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^1\text{I}_6$. Une petite bande centrée sur 470 nm apparaît sur les spectres des verres ggsAgPr. Son intensité relative est la plus haute pour un recuit de 23h et la plus faible pour le verre de base (ggsAgPr – 3h). Notons de plus qu'elle n'est pas observée sur les spectres d'absorption enregistrés sur le verre ggsPr. On peut l'attribuer à la bande plasmon de l'argent. Rappelons toutefois qu'aucune bande n'a été observée à cette position pour le verre sans Pr^{3+} (figure 6, page 145).

De nouvelles observations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées afin de confirmer la présence de particules d'argent dans le verre ggsAgPr avant d'étudier les propriétés de luminescence de l'ion Pr^{3+} .

6.1.3 Microscopie Electronique en Transmission

L'observation au microscope électronique en transmission des verres dopés Pr^{3+} a été réalisée sur le même microscope Philips CM20 au CEMES à Toulouse. Les échantillons ont été préparés suivant la procédure décrite au paragraphe 5.2. Les clichés du verre ggsAgPr-23h sont présentés sur la figure 12.

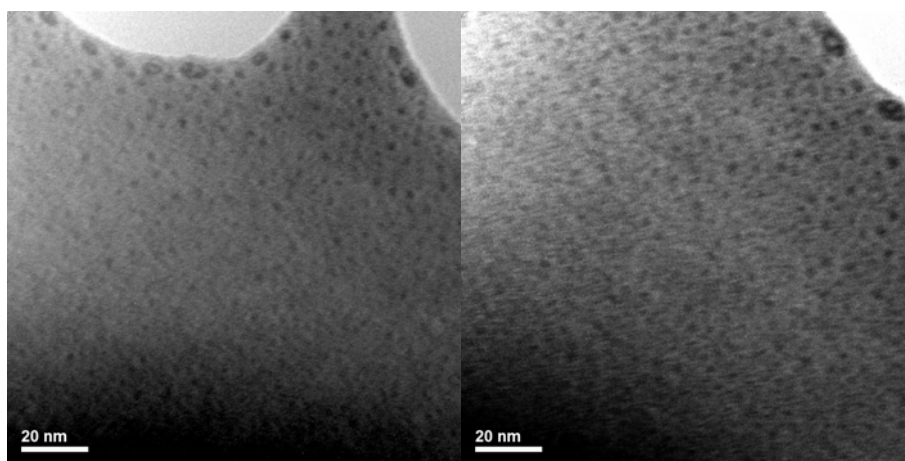


Figure 12 : Clichés MET du verre ggsAgPr traité 23h à 370°C.

De nouveau, on constate une distribution hétérogène des particules d'argent selon les régions de l'échantillon. Deux types de morphologie sont observés : une caractéristique d'une matrice amorphe homogène d'une part et une autre riche en nanoparticules dispersées dans la matrice vitreuse. La taille des particules observées sur la figure 12 est inférieure à celle mesurée dans les verres ne contenant par d'ions de terres rares. Leur distribution de taille suit également une loi de type

lognormal, représentée sur la figure 11, et centrée sur $2,6 \pm 0,1$ nm. Du fait de leur très petite taille, il n'a en revanche pas été possible de confirmer la présence d'argent par analyse EDS dans ces particules.

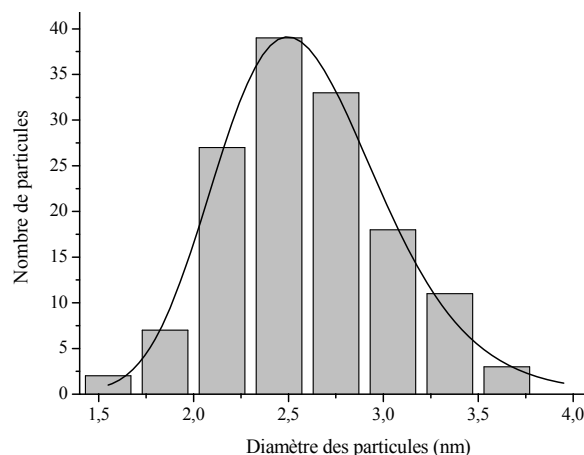


Figure 13 : Distribution de taille des particules du verre ggsAgPr traité 23h à 370°C.

La croissance de particules métalliques est affectée en présence d'ions de terres rares dans la matrice vitreuse. Notons que ce phénomène a déjà été observé pour d'autres systèmes vitreux [29] même s'il n'a pu être clairement expliqué jusqu'à ce jour. La présence d'ions de terres rares dans la matrice joue un rôle sur les processus de migration et réduction de l'argent à l'intérieur de celle-ci.

6.2. Luminescence par up-conversion de fréquence

6.2.1 Introduction

Les propriétés spectroscopiques de l'ion de terre rare Pr^{3+} ont été étudiées en fonction de la matrice hôte, à savoir le verre ggs avec et sans particules d'argent. L'ion Pr^{3+} a été sélectionné parmi la série des lanthanides du fait qu'il présente des niveaux d'énergie résonants ($^3\text{P}_{0,1,2}$, $^1\text{I}_6$) avec les plasmons de surface de l'argent. L'influence des plasmons de surface sur les propriétés de luminescence de l'ion Pr^{3+} a déjà été étudiée dans des matrices vitreuses à bases de tellurites [30, 53, 54, 59]. D'autres ions de la série des lanthanides possèdent également des niveaux d'énergie résonants avec les plasmons de surface de l'argent, c'est le cas des ions europium Eu^{3+} [24, 57, 60], erbium Er^{3+} [27].

6.2.2 Principe

Nous nous intéresserons ici à l'émission par up-conversion de fréquence de l'ion Pr^{3+} en présence de nanoparticules d'argent. Le terme « up-conversion » (conversion ascendante) signifie que le photon de fluorescence émis est de longueur d'onde plus courte (fréquence plus haute) que celle des photons d'excitation. Les deux principaux processus d'up-conversion sont l'absorption dans l'état

excité (absorption séquentielle de deux photons) et l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE). Ils sont décrits sur la figure 14.

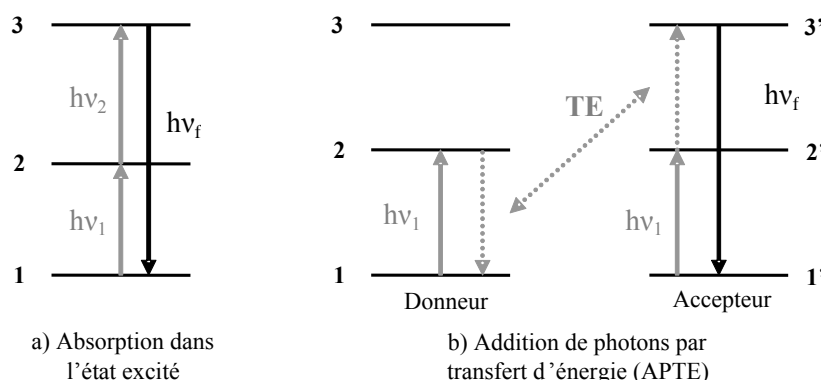


Figure 14 : Processus d'up-conversion.

Dans le processus d'absorption dans l'état excité (figure 14 (a)), l'ion de terre rare est dans un premier temps excité par un premier photon d'énergie $h\nu$ avant qu'un second photon ne soit absorbé par le même ion. Ce processus ne concerne qu'un seul ion à la fois et est d'autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue.

L'addition de photons par transfert d'énergie implique 2 ions devant être suffisamment proches l'un de l'autre pour qu'un transfert d'énergie (TE) puisse avoir lieu entre eux (figure 14 (b)). Dans une première étape, les 2 ions sont excités à un état intermédiaire par un photon d'énergie $h\nu_1$. Dans une seconde étape un transfert d'énergie par relaxation croisée, éventuellement assisté par phonons, ramène l'ion dit donneur dans son état fondamental et excite l'ion dit accepteur dans un état excité supérieur, comme le montre la figure 14 (b).

Dans les 2 processus le photon de fluorescence présente une énergie (fréquence) supérieure à celle des photons d'excitation.

6.2.3 Mesures et discussion

Les mesures de luminescence par up-conversion de fréquence ont été réalisées sous excitation à ~ 590 nm avec un laser à colorant pompé par un laser Nd:YAG (durée du pulse : 8 ns, taux de répétition : 5Hz, puissance crête : ~ 20 kW, largeur de bande : $0,5 \text{ cm}^{-1}$). Le faisceau d'excitation est focalisé sur l'échantillon massif par une lentille (distance focale : 5 cm) et la fluorescence est mesurée perpendiculairement au faisceau incident. Le signal émis est analysé par un spectrophotomètre (résolution 0,5 nm) couplé à un photomultiplicateur GaAs. Les spectres d'émission ont été enregistrés à température ambiante sur les verres de base et recuits à 370°C : ggsPr – t (t = 3h et 23h) et ggsAgPr – t (t = 3h, 23h et 33h). Les spectres d'émission obtenus pour le verre sans argent et celui contenant des particules d'argent ont été présentés sur deux figures distinctes 15 (a) et (b) par souci de clarté.

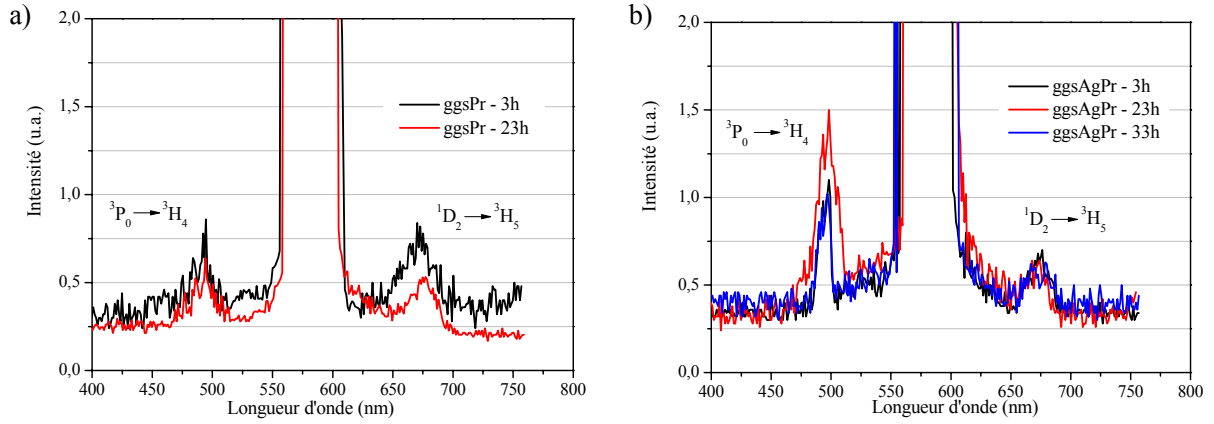


Figure 15 : Spectres d'émission par up-conversion du verre ggsPr (a) et du verre ggsAgPr (b) en fonction du temps de traitement thermique (excitation à ~590 nm)

Le principal pic centré à 590 nm, sur la figure 15 (a) et (b), est dû à la diffusion élastique du faisceau laser d'excitation. On observe de plus 2 bandes dont les pics sont centrés sur ~494 nm et ~680 nm. Elles sont attribuées respectivement aux transitions radiatives $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ et $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ de l'ion Pr^{3+} .

Aucune évolution de l'intensité des émissions à 494 et 680 nm en fonction du temps de recuit n'est observée pour le verre ggsPr (figure 15 (a)). En revanche l'intensité de l'émission à 494 nm augmente pour le verre ggsAgPr recuit 23h. Elle est supérieure pour le verre de base ggsAgPr – 3h par comparaison au verre sans argent. On constate ensuite qu'elle augmente significativement après 23h de recuit avant de diminuer après 33h de recuit jusqu'à la valeur mesurée pour le verre de base. D'un autre côté l'émission Stokes à 680 nm n'évolue pas avec le temps de traitement thermique pour le verre ggsAgPr. Le tableau 4 présente le rapport des intensités intégrées I_{494} / I_{680} en fonction du verre et du temps de traitement thermique. I_{494} est l'intensité intégrée de l'émission à 494 nm (transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) et I_{680} celle de l'émission à 680 nm (transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$).

| Echantillon | Rapport intensités I_{494} / I_{680} |
|---------------|---|
| ggsPr – 3h | 0,98 |
| ggsPr – 23h | 1,02 |
| ggsAgPr – 3h | 1,10 |
| ggsAgPr – 23h | 2,30 |
| ggsAgPr – 33h | 0,96 |

Tableau 4 : Rapports des intensités intégrées I_{494} / I_{680} liées aux transitions $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ et $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ respectivement en fonction du temps de traitement thermique.

On constate d'après le tableau 4 que ce rapport est supérieur à 100% pour le verre contenant de l'argent recuit 23h. Les autres rapports calculés confirment les observations décrites auparavant à

partir de la figure 15. L'augmentation de la fluorescence à ~ 494 nm pour le verre ggsAgPr – 23h est attribuée au champ local créé par les plasmons de surface des nanoparticules d'argent observées figure 12, page 152. Cette émission correspond en effet à la désexcitation radiative du niveau $^3\text{P}_0$ résonnant avec les plasmons de surface de l'argent vers le niveau fondamental $^3\text{H}_4$ comme le montre le diagramme de niveaux d'énergie simplifié de l'ion Pr^{3+} représenté figure 15.

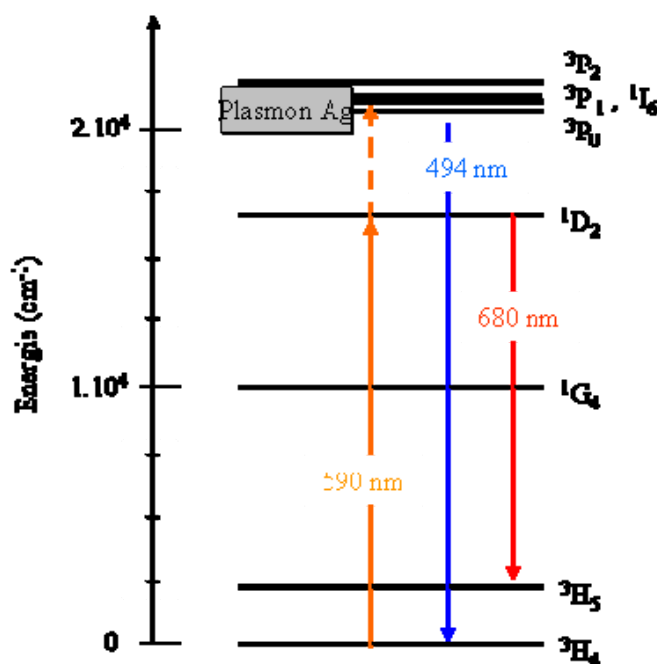


Figure 16 : Diagramme représentant les niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} dans la matrice ggsAg et les transitions radiatives mises en jeu.

En revanche on observe que l'émission à 680 nm attribuée à la désexcitation du niveau $^1\text{D}_2$ vers le niveau $^3\text{H}_5$ n'est pas modifiée après traitement thermique, autrement dit par la présence des particules d'argent dans la matrice. Le niveau $^1\text{D}_2$ est en effet éloigné de la bande plasmon comme le montre la figure 16. Il n'y a pas d'excitation de plasmons pour cette transition et donc pas d'exacerbation de l'émission.

La diminution de l'intensité de l'émission à ~ 494 nm après 33h de recuit est un résultat un peu surprenant. Elle peut être liée à une diminution de la concentration en nanoparticules d'argent dans le matériau, réduisant ainsi l'effet de plasmon. Une autre explication possible est une migration des ions Pr^{3+} conduisant à des processus de désexcitation non-radiatifs.

L'intensité de l'émission dans le bleu (~ 494 nm) présente une dépendance quadratique avec l'intensité du laser d'excitation, indiquant que 2 photons incidents sont absorbés pour l'émission d'un photon suivant la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$. D'un autre côté, l'intensité de la bande liée à la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$, correspondant à l'émission Stokes, présente une dépendance linéaire avec l'intensité de l'excitation laser, un seul photon incident est absorbé dans ce processus.

L'émission de l'ion Pr^{3+} par up-conversion étudiée ici a déjà été observée dans des verres sans nanostructures métalliques à base de tellurites [59] ou de fluorures [61]. Dans les verre à base de tellurites, l'émission centrée sur ~ 490 nm a pour origine un transfert d'énergie impliquant des paires d'ions Pr^{3+} . Un des deux ions excités au niveau $^1\text{D}_2$ transfère son énergie à un ion voisin (ion accepteur) et retourne à l'état fondamental de manière non-radiative. L'ion accepteur est quant à lui excité aux niveaux $[^3\text{P}_{0,1,2}, ^1\text{I}_6]$ avant de redescendre au niveau $^3\text{P}_0$ par relaxation non-radiative. Le retour à l'état fondamental $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ s'accompagne alors de la transition radiative centrée sur ~ 490 nm. Dans notre cas, l'évolution temporelle du signal émis par up-conversion est en accord avec un mécanisme de transfert d'énergie impliquant des paires d'ions Pr^{3+} , comme décrit dans la référence [59].

7. Conclusions et Perspectives

La plasmonique est devenue depuis quelques années un domaine à part entière de l'optique et de la nanophotonique. L'exploitation des plasmons créés par des nanostructures métalliques dans un milieu diélectrique permet d'exalter de nombreux processus optiques dans un matériau selon la nature de ce dernier et du type de nanostructures qu'il renferme.

Nous avons étudié dans ce chapitre l'influence de nanoparticules d'argent sur les propriétés de luminescence d'un ion de terre rare dans une matrice vitreuse à base de sulfures. Une émission par up-conversion de fréquence de l'ion Pr^{3+} exacerbée a été observée et attribuée à l'excitation de plasmons à la surface de ces particules d'argent.

L'observation et l'exploitation du phénomène de résonance plasmonique de surface dans des verres de chalcogénures constituent un axe de recherche tout à fait original et totalement nouveau au jour d'aujourd'hui. Plusieurs interrogations subsistent toutefois au vu de ces travaux exploratoires notamment sur le processus de réduction de l'argent dans ce type de matrice. Néanmoins, de part les propriétés optiques originales qu'offrent les verres à base de chalcogénures (non-linéarité, matrice hôte pour ions de terres rares, etc...) ainsi que la grande variété de nanostructures métalliques pouvant être synthétisées, de nombreuses pistes de travail restent à explorer.

8. Références

- [1] **O. L. Malta, P. A. Santa-Cruz, G. F. De Sá and F. Auzel**, Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu^{3+} doped materials. *Journal of Luminescence* 33 (1985) 261.
- [2] **H. Raether**, Surface plasmon on smooth and rough surfaces and on gratings, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [3] **R. W. Wood**, *Phil. Mag.* 4 (1902) 396.
- [4] **J. C. Maxwell Garnett**, *Philos. Trans. R. Soc. London* 203 (1904) 385.
- [5] **G. Mie**, *Ann. Phys.* 25 (1908) 377.
- [6] **D. Pines**, *Rev. Mod. Phys.* 28 (1956) 184.
- [7] **U. Fano**, *Phys. Rev.* 103 (1956) 1202.
- [8] **R. H. Ritchie**, Plasma losses by fast electrons in thin films. *Phys. Rev.* 106 (1957) 874.
- [9] **R. H. Ritchie, E. T. Arakawa, J. J. Cowan and R. N. Hamm**, Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction. *Physical Review Letters* 21 (1968) 1530.
- [10] **E. Kretschmann and H. Raether**, *Z. Naturf.* 23A (1968) 2135.
- [11] **A. Otto**, *Z. Physik* 216 (1968) 398.
- [12] **U. Kreibig and P. Zacharias**, *Z. Physik* 231 (1970) 128.
- [13] **S. L. Cunningham, A. A. Maradudin and R. F. Wallis**, Effect of a charge layer on the surface-plasmon-polariton dispersion curve. *Physical Review B* 10 (1974) 3342.
- [14] **M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan**, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters* 26 (1974) 163.
- [15] **M. L. Brongersma and P. G. Kik**, Surface Plasmon Nanophotonics, Springer, (2007).
- [16] **E. Kretschmann**, *Z. Physik A Hadrons and Nuclei* 241 (1971) 313.
- [17] **U. Kreibig and M. Vollmer**, Optical Properties of Metal Clusters, Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [18] **J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz and S. Schultz**, Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002) 6755.
- [19] **M. Moskovits**, Surface enhanced spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* 57 (1985) 783.
- [20] **A. Wokaun**, Surface enhancement of optical fields. Mechanism and applications. *Mol. Phys.* 56 (1985) 1.
- [21] **K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler and M. G. Bawendi**, Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters* 89 (2002) 117401.

- [22] **C. Sirtori, C. Gmachl, F. Capasso, J. Faist, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho**, Long-wavelength ($\lambda \approx 8\text{--}11.5\ \mu\text{m}$) semiconductor lasers with waveguides based on surface plasmons. *Opt. Lett.* 23 (1998) 1366.
- [23] **P. Andrew and W. L. Barnes**, Molecular fluorescence above metallic gratings. *Physical Review B* 64 (2001) 125405.
- [24] **R. M. Amos and W. L. Barnes**, Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions close to a thin metal mirror. *Physical Review B* 55 (1997) 7249.
- [25] **E. A. Hinds**, Cavity Quantum Electrodynamics, Academic, Boston (1994).
- [26] **E. Dulkeith, A. C. Morteani, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, S. A. Levi, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, M. Möller and D. I. Gittins**, Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects. *Physical Review Letters* 89 (2002) 203002.
- [27] **D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, S. R. Luthi, C. B. de Araujo, A. S. L. Gomes and M. J. V. Bell**, Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles. *Applied Physics Letters* 90 (2007) 081913.
- [28] **C. B. de Araujo, L. R. P. Kassab, R. A. Kobayashi, L. P. Naranjo and P. A. S. Cruz**, Luminescence enhancement of Pb^{2+} ions in $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$ glasses containing silver nanostructures. *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 123522/1.
- [29] **L. P. Naranjo**, Tese de doutorado, Universidade Federal do Pernambuco, UFPE, Recife, Brésil (2006).
- [30] **L. P. Naranjo, C. B. de Araujo, O. L. Malta, P. A. S. Cruz and L. R. P. Kassab**, Enhancement of P^{3+} luminescence in PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 241914/1.
- [31] **J. Le Person, F. Colas, C. Compère, M. Lehaitre, M. L. Anne, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, J. L. Adam, S. Deputier and M. Guilloux-Viry**, Surface plasmon resonance in chalcogenide glass-based optical system. *Sensors and Actuators B: Chemical* 130 (2008) 771.
- [32] **N. A. Bakr, H. El-Hadidy, M. Hammam and M. D. Migahed**, Refractive index, extinction coefficient and DC conductivity of amorphous arsenic triselenide thin film doped with silver. *Thin Solid Films* 424 (2003) 296.
- [33] **Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu and K. Miura**, Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 646.
- [34] **A. Stepanov, V. Popok, D. Hole and A. Bukharaev**, Interaction of high-power laser pulses with glasses containing implanted metallic nanoparticles. *Physics of the Solid State* 43 (2001) 2192.
- [35] **A. L. Stepanov and V. N. Popok**, Laser and Thermal Modification of Silver-Ion Implanted Glasses. *Journal of Applied Spectroscopy* 68 (2001) 164.
- [36] **A. L. Stepanov and V. N. Popok**, Nanosecond pulse laser and furnace annealing of silver nanoparticles formed by implantation in silicate glass. *Surface and Coatings Technology* 185 (2004) 30.
- [37] **A. L. Stepanov, V. N. Popok and D. E. Hole**, Formation of Metallic Nanoparticles in Silicate Glass through Ion Implantation. *Glass Physics and Chemistry* 28 (2002) 90.
- [38] **T. Kawaguchi**, Photoinduced metastability in Ag-containing chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 345-346 (2004) 265.

- [39] **R. Kitagawa, H. Takebe and M. Kuwabara**, Behavior of Ag photodoping in sulfide bulk glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2643.
- [40] **H. Portales, M. Mattarelli, M. Montagna, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Martucci, P. Mazzoldi, S. Pelli and G. C. Righini**, Investigation of the role of silver on spectroscopic features of Er^{3+} -activated Ag-exchanged silicate and phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 1738.
- [41] **M. Rosenbluh, I. Antonov, D. Ianetz, Y. Kaganovskii and A. A. Lipovskii**, Microfabrication of structures by laser light in metal-doped glasses. *Optical Materials* 24 (2003) 401.
- [42] **B. Roy, H. Jain, S. Roy and D. Chakravorty**, The development of nanosize silver particles in an ion exchanged silicate glass matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids* 222 (1997) 102.
- [43] **Y. Utsugi, Y. Watanabe and T. Nagamura**, Spectroscopy of atom movements in photo-excited silver-chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 326-327 (2003) 226.
- [44] **J. Fick, B. Nicolas, C. Rivero, K. Elshot, R. Irwin, K. A. Richardson, M. Fischer and R. Vallée**, Thermally activated silver diffusion in chalcogenide thin films. *Thin Solid Films* 418 (2002) 215.
- [45] **N. Chbani, A. Ferhat, A.-M. Loireau-Lozac'h and J. Dugué**, Electrical conductivity of $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 231 (1998) 251.
- [46] **N. Chbani, A.-M. Loireau-Lozac'h, J. Rivet and J. Dugué**, Système pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$: Diagramme de phases-Domaine vitreux. *Journal of Solid State Chemistry* 117 (1995) 189.
- [47] **M. Frumar and T. Wagner**, Ag doped chalcogenide glasses and their applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003) 117.
- [48] **D. Manikandan, S. Mohan, P. Magudapathy and K. G. M. Nair**, Blue shift of plasmon resonance in Cu and Ag ion-exchanged and annealed soda-lime glass: an optical absorption study. *Physica B: Condensed Matter* 325 (2003) 86.
- [49] **G. F. de Sa**, New lanthanide doped amorphous materials containing small metallic particles. *Pure and App. Chem.* 61 (1989) 947.
- [50] **C. Gil, M. A. Villegas and J. M. F. Navarro**, TEM monitoring of silver nanoparticles formation on the surface of lead crystal glass. *Applied Surface Science* 253 (2006) 1882.
- [51] **X. Hu, Q. Zhao, X. Jiang, C. Zhu and J. Qiu**, Space-selective co-precipitation of silver and gold nanoparticles in femtosecond laser pulses irradiated Ag^+ , Au^{3+} co-doped silicate glass. *Solid State Communications* 138 (2006) 43.
- [52] **A. A. Scalisi, G. Compagnini, L. D'Urso and O. Puglisi**, Nonlinear optical activity in Ag- SiO_2 nanocomposite thin films with different silver concentration. *Applied Surface Science* 226 (2004) 237.
- [53] **L. R. P. Kassab, C. B. de Araujo, R. A. Kobayashi, R. de Almeida Pinto and D. M. da Silva**, Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr^{3+} -doped tellurite glasses. *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 103515/1.
- [54] **V. K. Rai, L. d. S. Menezes, C. B. de Araujo, L. R. P. Kassab, D. M. da Silva and R. A. Kobayashi**, Surface-plasmon-enhanced frequency upconversion in Pr^{3+} doped tellurium-oxide glasses containing silver nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 103 (2008) 093526.
- [55] **T. Kawaguchi, S. Maruno and S. R. Elliott**, Photoelectro-ionic processes in photoinduced surface deposition of metallic silver on a chalcogenide glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 202 (1996) 107.

- [56] **T. Kawaguchi and S. Maruno**, Photoinduced surface deposition of metallic silver in Ag-As-S glasses. *Journal of Applied Physics* 77 (1995) 628.
- [57] **R. de Almeida, D. M. da Silva, L. R. P. Kassab and C. B. de Araujo**, Eu^{3+} luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. *Opt. Commun.* 281 (2008) 108.
- [58] **V. K. Rai, L. d. S. Menezes, C. B. de Araujo, L. R. P. Kassab, D. M. da Silva and R. A. Kobayashi**, Surface-plasmon-enhanced frequency upconversion in Pr^{3+} doped tellurium-oxide glasses containing silver nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 093526/1.
- [59] **V. K. Rai, L. d. S. Menezes and C. B. de Araujo**, Stokes luminescence and frequency upconversion in Pr^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ glass. *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 123514.
- [60] **T. Hayakawa, S. T. Selvan and M. Nogami**, Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass. *Applied Physics Letters* 74 (1999) 1513.
- [61] **H. Yang, Z. Dai, J. Li and Y. Tian**, Energy transfer and frequency upconversion in Pr^{3+} -doped ZBLAN glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 5469.

Conclusion générale

L'objectif des travaux développés au cours de cette thèse était de créer des vitrocéramiques à basse énergie de phonon transparentes dopées par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible.

Des verres totalement transparents à l'œil humain, c'est-à-dire dont la limite de transmission aux courtes longueurs d'onde est inférieure à 400 nm, ont été obtenus dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Ces verres conservent de plus la transparence dans l'infrarouge moyen caractéristique des verres de sulfures, à savoir jusqu'à $\sim 11,5 \mu\text{m}$. Cette transparence dans le spectre visible (400-750 nm) combinée à celle dans les deux fenêtres de transparence de l'atmosphère qui sont $3\text{-}5 \mu\text{m}$ et $8\text{-}12 \mu\text{m}$ font de ces verres des candidats potentiels à la réalisation de matériaux pour l'imagerie multi-spectrale. Leur sensibilité à l'eau, liée à la présence de chlorures dans la matrice, limite cependant leur durabilité chimique dans des conditions normales d'utilisation. Des précautions sont donc nécessaires afin de permettre des manipulations prolongées.

Des vitrocéramiques homogènes et transparentes ont été obtenues pour la première fois dans ce même système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. La détermination d'un protocole adapté a permis une parfaite reproductibilité des synthèses. Des nanocristallites de taille homogène et contrôlable ont ainsi pu être générées de manière uniforme dans la matrice amorphe. L'analyse structurale réalisée par diffractions de rayons X et RMN à l'état solide a mis en évidence le rôle d'agent de nucléation joué par le gallium dans ces matériaux. La cristallisation d'une phase Ga_2S_3 a ainsi été observée dès les premières heures de traitement thermique. Il a de plus été montré par la RMN que le césium n'est incorporé aux phases cristallines qu'après de très longs recuits. Le chlorure de césium ne joue donc pas de rôle prépondérant dans le processus de cristallisation dans ce système, contrairement à un système analogue $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dans lequel c'est lui l'agent de nucléation. Enfin les caractérisations mécaniques réalisées sur les vitrocéramiques synthétisées ont montré une augmentation de leur résistance aux chocs thermiques et à la propagation des fissures.

Les ions de terres rares Pr^{3+} ont ensuite été incorporés dans des vitrocéramiques du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. L'objectif était de générer un environnement cristallin autour des ions Pr^{3+} afin d'exalter leur luminescence dans le visible. Aucune évolution notable des intensités et profils d'émissions n'a cependant été constatée dans les vitrocéramiques par comparaison à celles observées dans le verre de base. Les ions Pr^{3+} ne sont donc pas incorporés dans les cristallites au cours des différents traitements thermiques. Une étude complémentaire réalisée avec l'ion néodyme Nd^{3+} a en revanche permis d'observer une augmentation de la luminescence dans le visible sous excitation à 532 nm dans les mêmes vitrocéramiques, suggérant une incorporation partielle de ces ions dans les cristallites. Des émissions plus intenses étaient cependant attendues dans ces matériaux. Une raison invoquée pouvant expliquer la mauvaise incorporation des ions Pr^{3+} et Nd^{3+} est liée à la taille des ions de terres rares utilisés pour cette étude. Des travaux sont actuellement menés avec l'ion erbium Er^{3+} , plus petits, dans des vitrocéramiques de ce système, afin de confirmer cette hypothèse.

Malgré les propriétés remarquables que présentent les verres et les vitrocéramiques dans le système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$, notamment leur large transparence dans le visible et leur aptitude à cristalliser de manière contrôlée et homogène, l'utilisation de tels matériaux comme source d'éclairage paraît un objectif difficile à atteindre. La principale difficulté à laquelle nous sommes confrontés réside en effet dans l'incorporation des ions de terres rares dans les phases cristallines, condition nécessaire à l'obtention d'un matériau luminescent efficace. Cependant des résultats encourageants ont été obtenus avec l'ion Nd^{3+} , montrant que de tels matériaux possèdent des applications potentielles dans le domaine de l'amplification optique. D'autres applications basées notamment sur la large transparence de ces matériaux pourront également faire l'objet de travaux futurs.

La seconde voie explorée en vue d'exalter la luminescence d'ions de terres rares dans des verres de chalcogénures a consisté à exploiter le phénomène de résonance plasmonique de surface. Un engouement croissant est porté depuis ces dernières années à l'exploitation des plasmons pour exalter les processus optiques dans les matériaux. La plasmonique est ainsi devenu au fil des années une discipline scientifique à part entière, ouvrant de nombreuses perspectives dans les applications liées à l'optique et la photonique. L'un des principaux challenges réside dans la préparation des nanostructures métalliques. En générant des nanoparticules d'argent dans un verre du système $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, nous avons ainsi observé une exaltation de l'émission de l'ion Pr^{3+} à partir du niveau $^3\text{P}_0$ résonant avec les plasmons de l'argent. Une dispersion hétérogène des particules d'argent a cependant été observée dans le matériau par microscopie électronique en transmission. L'utilisation de la résonance plasmonique de surface dans des verres de chalcogénures constitue un axe de recherche totalement nouveau à l'heure d'aujourd'hui. De nombreuses études associant plasmons et propriétés optiques originales (non-linéarité, hôtes d'ions de terres rares, etc...) des verres de chalcogénures peuvent ainsi être envisagées.

Annexes

Annexe I : Détermination de l'indice de réfraction linéaire par la technique M-line

L'indice de réfraction d'un milieu définit la manière dont la lumière se propage dans ce milieu et son comportement à l'interface entre deux milieux. Sa valeur est liée à la vitesse de la lumière dans le milieu, on peut donc le définir par:

$$n_D = \frac{c}{v}$$

Avec n_D : indice de réfraction du milieu

c : vitesse de la lumière dans le vide

v : vitesse de la lumière dans le milieu

L'indice de réfraction permet également de définir le comportement de réfraction d'une onde lumineuse à l'interface entre deux milieux. En effet, si une onde lumineuse se propageant dans un milieu 1 d'indice de réfraction n_1 arrive à l'interface avec un milieu 2 d'indice de réfraction n_2 selon un angle θ_1 à la normale de cette surface, alors elle subira une réfraction et sera propagée dans le milieu 2 selon un angle θ_2 à la normale de la surface. La figure 1 illustre ce comportement:

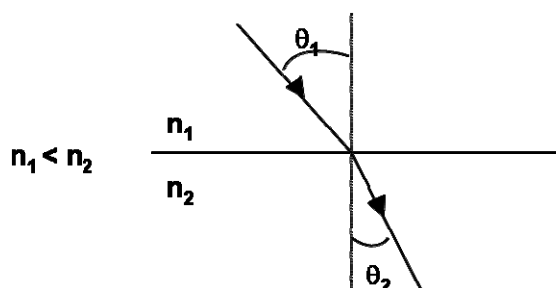


Figure 1 : Représentation schématique de la loi de Snell-Descartes.

Ce phénomène de réfraction est alors régi par la loi de Snell-Descartes selon la formule:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2$$

L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu, c'est-à-dire à la polarisabilité des atomes qui le composent. Les atomes fortement polarisables tels que les métaux lourds (Plomb, etc...), tendent donc à augmenter cet indice de réfraction.

La technique dite M-Line consiste à coupler un prisme avec la surface du matériau que l'on veut analyser. On l'utilise principalement pour mesurer l'indice de réfraction d'un substrat ou identifier les différents canaux de transmission d'une couche mince en fonction de l'angle d'incidence. La figure 2 présente le montage expérimental utilisé pour les mesures M-Line.

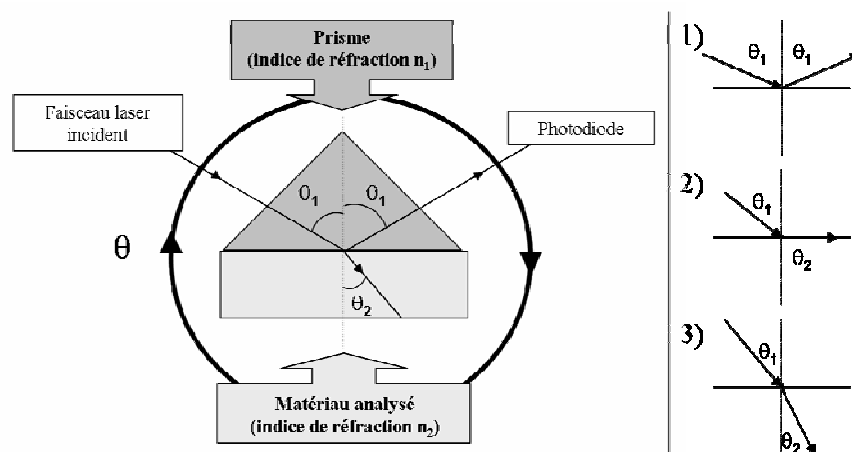


Figure 2 : Montage expérimental d'analyse M-line.

Il faut que la surface de l'échantillon à analyser soit parfaitement plane afin d'assurer un bon couplage avec le prisme. Le principe de la mesure est d'effectuer une rotation θ de l'ensemble prisme-échantillon. Pour chaque valeur de θ , la valeur de l'angle θ_1 est connue puisque l'on connaît l'indice de réfraction de l'air et du prisme. Il suffit donc d'appliquer la formule de Snell-Descartes. En fonction de la valeur de l'angle θ_1 , il peut alors se produire soit une réflexion totale soit réfraction. On peut le mettre en évidence par la mesure de l'intensité réfléchie mesurée par la photodiode. On commence donc la mesure avec un angle θ_1 grand.

- Pour un angle θ_1 supérieur à un angle limite appelé θ_L , il y a réflexion totale donc la photodiode mesure une intensité I de faisceau réfléchi : c'est la situation 1, figure 2.
- Pour un angle $\theta_1 = \theta_L$, on observe le premier phénomène de réfraction mais avec un angle $\theta_2 = 90^\circ$. C'est la situation 2, figure 2. On peut donc appliquer la formule de Snell-Descartes:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2$$

$$\text{soit } n_2 = n_1 \cdot \sin \theta_1$$

Connaissant l'angle θ_1 ainsi que l'indice de réfraction du prisme n_1 , on déduit la valeur de n_2 .

- Pour un angle θ_1 supérieur à θ_L , on a alors réfraction normale régie par la loi de Snell-Descartes. C'est la situation 3, figure 2.

La figure 3 présente l'allure d'un spectre M-Line caractéristique représentant l'intensité mesurée par la photodiode en fonction de l'angle θ_1 .

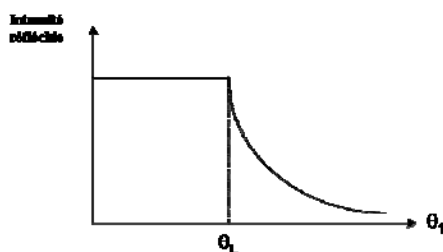


Figure 3 : Spectre caractéristique d'analyse M-Line.

Annexe II : La spectroscopie par Diffusion Raman

L'effet Raman est la diffusion élastique ou inélastique d'une radiation monochromatique agissant sur une molécule. Les différences de fréquence entre la radiation incidente et diffusée constituent le spectre Raman. Les mécanismes de diffusion peuvent être représentés par les schémas de la figure 1.

Dans la diffusion Raman Stokes un photon d'énergie $h\nu_0$ interagit avec une molécule dans l'état vibrationnel fondamental E_0 amenant à un état intermédiaire E_i (pas nécessairement un niveau énergétique de la molécule) et est diffusé avec une énergie $h(\nu_0 - \nu_v)$ où ν_v est la fréquence vibrationnelle correspondante à la transition $E_i - E_2 = h\nu_v$. Dans le cas où le photon interagit avec la molécule au niveau vibrationnel excité E_2 , le photon diffusé peut par retombée du niveau intermédiaire E_i au niveau fondamental E_0 , avoir une énergie $h(\nu_0 + \nu_v)$ plus grande que le photon incident donnant origine à la diffusion Raman anti-Stokes. Si le photon incident subit une collision purement élastique, il sera diffusé avec la même fréquence donnant origine à la radiation Rayleigh.

Les basses températures favorisent l'émission Stokes car le nombre de molécules au niveau d'énergie inférieure est plus grand. L'effet de la température sur la population des états vibrationnels excités (distribution de Boltzmann) est responsable de l'apparition de la radiation anti-Stokes.

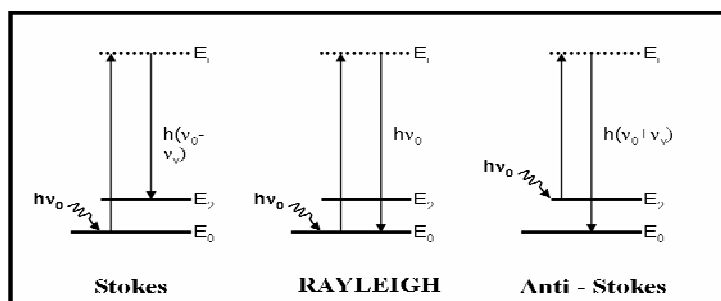


Figure 1 : Mécanismes de dispersion Stokes, Rayleigh et Anti – Stokes.

La spectroscopie Raman repose donc sur l'analyse des modes normaux de vibration correspondant aux transitions de vibration ou de rotation d'espèces ou d'entités structurales diffusantes. Dans un cristal, du fait de la périodicité du milieu, les vibrations des atomes sont décomposables en ondes planes polarisées (fréquence ω , vecteur d'onde $k = 2\pi/\lambda$). Chaque mode normal de vibration est alors associé à un phonon. La règle de sélection des transitions implique que seuls les modes de vibration où $k = 0$ sont observés en infrarouge et Raman (région basse fréquence, phonons de grande longueur d'onde). En revanche, dans les verres, l'absence de périodicité rend actif l'ensemble des modes normaux de vibration qui ne sont plus décrits par des ondes planes. La règle de sélection $k = 0$ disparaît, les spectres des verres présentent des bandes larges caractéristiques d'une large distribution de fréquences.

Annexe III: L'analyse dispersive en énergie (EDS)

Rappels sur l'interaction électron-matière

Lorsqu'un faisceau d'électrons incident d'énergie E_0 frappe la cible, celle-ci est excitée et émet diverses réponses. L'interaction électron-matière donne lieu à deux types de collisions :

- Il y a **interaction inélastique** (Fig. 1) lorsque l'énergie cinétique totale du système (électron + cible) n'est pas conservée. Les collisions sont alors de type électron-électron et sont à l'origine de l'émission des électrons secondaires, des électrons Auger, des rayons X et de la création, dans les semiconducteurs, de paires électrons-trous à l'origine du courant induit et de la cathodoluminescence.
- Il y a **interaction élastique** lorsque l'énergie cinétique totale du système (électron + cible) est conservée. Ces collisions de type électron-noyau sont à l'origine de l'émission des électrons rétrodiffusés. D'un point de vue expérimental, ces électrons rétrodiffusés donnent naissance à un contraste chimique.

Les électrons secondaires fournissent des informations sur la topographie de l'échantillon tandis que les électrons rétrodiffusés, nettement plus énergétiques, donnent un contraste chimique et non topographique.

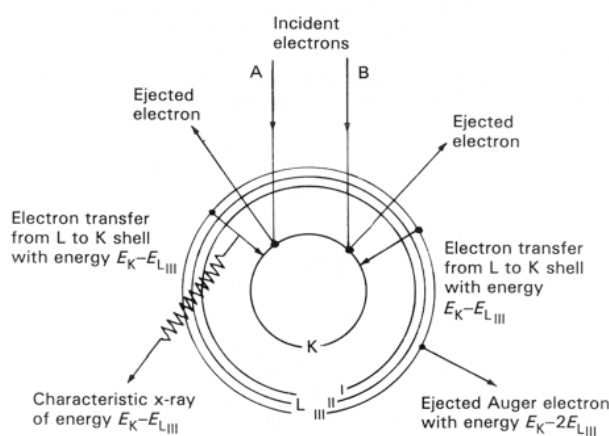


Figure 1 : Interaction électron-matière inélastique : l'électron incident A génère un rayon X tandis que l'électron B produit un électron Auger.

L'émission de photons X caractéristiques de la nature chimique d'un atome ("raies" X) provient du retour à l'état fondamental de celui-ci après qu'il ait été ionisé par un rayonnement ad hoc.

En microscopie électronique, les électrons du faisceau incident qui possèdent une énergie supérieure à l'énergie (seuil) de liaison d'un électron sur l'orbite n ($n = K, L, M, \dots$) autour du noyau

sont notamment susceptibles d'ioniser l'atome (Fig. 1). Cet événement peut être détecté de trois manières :

- Par émission d'un photon X d'énergie caractéristique lors du retour de l'atome à son état fondamental : un électron d'une couche supérieure à la couche ionisée ($n' > n$) retombe sur la couche n . Il gagne une énergie $E_{RX} = E_{n'} - E_n$ qui est cédée sous forme d'un photon X caractéristique de l'atome cible.
- Par émission d'un électron Auger lors du retour de l'atome à son état fondamental : comme pour l'émission X, un électron d'une couche supérieure à la couche ionisée ($n' > n$) retombe sur la couche n , mais il cède son énergie à un électron d'une couche $n'' > n'$ qui est à son tour émis avec l'énergie $E_A \approx E_n - E_{n'} - E_{n''}$. Selon son énergie (faible), l'électron Auger peut parcourir quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres avant d'être réabsorbé. Donc seuls les atomes proches de la surface sont susceptibles de fournir un signal Auger. La présence de contaminants ou de gaz adsorbé à la surface peut cacher la nature véritable de l'échantillon. Ce moyen d'analyse est réservé à l'analyse de surface et se pratique sous vide très élevé (ultra-vide) uniquement.
- Lorsque l'échantillon est très mince, l'électron incident peut ressortir sur la face opposée à la face d'entrée en n'ayant subi qu'une interaction inélastique au maximum (épaisseur de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons incidents (quelques dizaines de nm). Son énergie équivaut alors à son énergie initiale diminuée de l'énergie du seuil d'ionisation. A l'aide d'un spectromètre ad hoc, il est possible de mesurer le nombre d'électrons inélastiques correspondant à chaque perte d'énergie et de remonter à la composition chimique de la cible. Cette spectrométrie est dite EELS (Electron Energy Loss Spectrometry).

Communications Scientifiques

Publications

- **“Totally visible transparent chloro – sulphide glasses based on Ga_2S_3 – GeS_2 - CsCl ”**
Y. Ledemi, L. Calvez, M. Rozé, X.H. Zhang, B. Bureau, M. Poulain and Y. Messaddeq.
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 9 No.12 (2007) p.3751.
- **“Frequency up-conversion in a Pr^{3+} doped chalcogenide glass containing metallic nanoparticles”**
V.K. Rai, C.B. de Araujo, Y. Ledemi, B. Bureau, X.H. Zhang, M. Poulain and Y. Messaddeq.
Journal of Applied Physics, Vol. 103 (2008) 103526.
- **“Optical and mechanical properties of glasses and glass ceramics based on the Ge-Ga-Se system”**
M. Rozé, L. Calvez, Y. Ledemi, M. Allix, G. Matzen and X.H. Zhang.
Journal of the American Ceramic Society, acceptée (2008).
- **“Controlled crystallization in Ge-(Sb/Ga)-(S/Se)-MX glasses for infrared applications”**
L. Calvez, M. Rozé, Y. Ledemi, H-L. Ma, J. Lucas, M. Allix, G. Matzen and X.H. Zhang.
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 116, No.10 (2008) p. 1079.
- **“Innovating transparent glass ceramics based on Ga_2S_3 – GeS_2 – CsCl ”**
Y. Ledemi, B. Bureau, L. Calvez, M. Rozé, N. Audebrand, M. Poulain, Y. Messaddeq, and X.H. Zhang.
Soumise au Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.

Présentation orale

- **“Enhancement of rare earth ions luminescence in sulphide based glasses and glass ceramics”**
Y. Ledemi, B. Bureau, M. Poulain, L. Calvez, M. Rozé, X. H. Zhang and Y. Messaddeq.
XVI International Symposium on Non – Oxide and New Optical Glasses (ISNOG), 20-25 avril 2008, Montpellier, France.

Communications par poster

- **“Optical properties of Ga containing GeS glasses”**
S.H. Messaddeq, Y. Ledemi, I. Skripachev, S.J.L. Ribeiro and Y. Messaddeq.
XXI International Congress on Glass (ICG), 1-6 juillet 2007, Strasbourg, France.
- **“Frequency up-conversion in Pr^{3+} doped chalcogenide glasses containing silver nano-structures”**
Y. Ledemi, Y. Messaddeq, B. Bureau, M. Poulain, X. H. Zhang, Vineet K. Ra and Cid B. de Araújo.
IV International Symposium on Non-Crystalline Solids (ISNCS) and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 21-25 Octobre 2007, Aracaju, Brésil.
- **“Strengthening of chalcogenide glasses by crystal generation and by ion exchange”**
L. Calvez, M. Rozé, Y. Ledemi, H.L. Ma, X.H. Zhang.
XVI International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG), 20-25 avril 2008, Montpellier, France.
- **“Crystallization study of transparent glass ceramics based on Ga_2S_3 - GeS_2 - CsCl ”**
Y. Ledemi, B. Bureau, X.H. Zhang, L. Calvez, M. Poulain, S.H. Messaddeq, Y. Messaddeq.
XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC), 31 août-4 sept. 2008, Foz do Iguaçu, Brésil.